

MONATSHEFTE  
FÜR  
**C H E M I E**

UND  
VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

---

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN  
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

XXXII. BAND.

**JAHRGANG 1911.**

---

WIEN, 1911.  
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

---

**IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,**  
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,  
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.



WOLFFSTHLE

# CHIEF

RECOMMENDATION FOR AWARD

TO THE OFFICER IN CHARGE OF THE  
UNIT OR COMMAND TO WHICH THE AWARD IS MADE

DATE

JANUARY 1911

WOLFFSTHLE

TO THE OFFICER IN CHARGE OF THE UNIT OR COMMAND TO WHICH THE AWARD IS MADE

RECOMMENDATION FOR AWARD

TO THE OFFICER IN CHARGE OF THE UNIT OR COMMAND TO WHICH THE AWARD IS MADE

(M)

## Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
<b>Jolles A.</b> , Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Saccharose neben anderen Zuckerarten. (Vorläufige Mitteilung) . . .	1
<b>Butscher E.</b> , Über substituierte Rhodanine und deren Kondensationsprodukte mit Aldehyden und ketonartigen Körpern. (XI. Mitteilung.)	9
<b>Pilch F.</b> , Maßanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	21
<b>Donau J.</b> , Über ein Filterschälchen zur Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. (Mit 5 Textfiguren) . . . . .	31
<b>Richards Th. W.</b> und <b>Hönigschmid O.</b> , Revision des Atomgewichtes des Calciums. II. Analyse des Calciumchlorids . . . . .	41
<b>Stoklasa J.</b> und <b>Zdobnický W.</b> , Photochemische Synthese der Kohlenhydrate aus Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff in Anwesenheit von Kaliumhydroxyd, in Abwesenheit von Chlorophyll. (Mit 2 Tafeln) . . . . .	53
<b>Komnenos T.</b> , Über die Alkylvertretbarkeit in den Säureestern . . . . .	77
<b>Simon M.</b> , Über das Balanophorin. (I. Mitteilung) . . . . .	89
<b>Murmann E.</b> , Über die Trennung von Kalk und Magnesia . . . . .	105
<b>Bolland A.</b> , Mikrochemische Studien. (V. Teil.) (Mit 1 Tafel) . . . . .	117
<b>Zellner J.</b> , Zur Chemie des Fliegenpilzes ( <i>Amanita muscaria</i> L.). (IV. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur) . . . . .	133
<b>Seer Chr.</b> , Über eine Bildungsweise alkylierter Anthrachinone aus alkylierten Benzoylchloriden und Aluminiumchlorid. (I. Mitteilung) . .	143
<b>Skrabal A.</b> , Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. III. Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion . . . . .	167
— Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. IV. Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion . . . . .	185
<b>Suida H. jun.</b> , Studien über unsymmetrische aromatische Derivate des Oxamids. (II. Mitteilung) . . . . .	197

	Seite
<b>Heinisch W.</b> , Über eine Graphitbildung . . . . .	225
<b>Pfannl M.</b> , Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) durch Schwefelsäure. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	241
<b>Paneth F.</b> , Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) und Cinchonidins durch Schwefelsäure. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	257
<b>Doelter C.</b> , Über die elektrische Leitfähigkeit und das Verhalten des Diamanten bei hohen Temperaturen. (Mit 6 Textfiguren) . . . . .	275
— Die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Mineralien und die Natur der Mineralfärbungen . . . . .	299
<b>Georgievics G. v.</b> , Zur Kenntnis der Pikrinsäurefärbungen . . . . .	319
— Über das Beizfärbevermögen der Anthrachinonderivate und die Natur der Farblacke. (I. Teil) . . . . .	329
— Darstellung und Eigenschaften des Octooxyanthrachinons . . . . .	347
<b>Skraup Zd. H. und Philippi E.</b> , Über den kapillaren Aufstieg von Aminen, Phenolen und aromatischen Oxy Säuren . . . . .	353
<b>Auer v. Welsbach C.</b> , Notiz über die Elemente des Thuliums . . . . .	373
<b>Wegscheider R. und Klemenc A.</b> , Über Abkömmlinge der Nitrohemipin-säure . . . . .	377
<b>Lindner J.</b> , Studien zur Pinakolinumlagerung. (I. Mitteilung) . . . . .	403
<b>Waitz P.</b> , Über die Stellung der Substituenten in der $\alpha$ -Resodicarbon-säure . . . . .	427
<b>Schmid H.</b> , Über die Stellung der Substituenten in der Homooxysalicyl-säure . . . . .	435
<b>Benesch E.</b> , Über eine neue Bildungsweise des Flavanthrens . . . . .	447
<b>Klemenc A.</b> , Über 3,4,5-Trinitroveratrol . . . . .	457
<b>Herzig J. und Wenzel F.</b> , Über Tetra- und Pentamethylorcin. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	461
— und <b>Erthal Br.</b> , Studien über Kernalkylierung . . . . .	491
— und <b>Erthal Br.</b> , Notiz über Hexa- und Pentamethylphloroglucin . . . . .	505
<b>Pfannl M.</b> , Über den Austausch primärer, sekundärer und tertiärer Alkyle bei den Estern organischer Säuren . . . . .	509
<b>Hopfgartner K.</b> , Über die Elektrolyse der Lösungen einiger fettsaurer Salze in den entsprechenden wasserfreien Säuren . . . . .	523
<b>Kremann R. und Hofmeier F.</b> , Das ternäre System Silber-Zink-Blei. Ein Beitrag zur Theorie des Parkesierens. (Mit 1 Tafel und 12 Textfiguren) . . . . .	563
— und <b>Hofmeier F.</b> , Beiträge zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens ternärer Legierungen. (Das ternäre System: Zink-Silber-Blei.) (Mit 1 Textfigur) . . . . .	597
— Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (V. Mitteilung.) Fluoren und Polynitrobenzole. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	609
— Zur Kenntnis des Systems $\text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . (Mit 1 Textfigur) . . . . .	619
<b>Jolles A.</b> , Über eine neue Bildungsweise der Glukuronsäure . . . . .	623



Seite		Seite
225	<b>Philippi E.</b> , Über eine Synthese von linearem Diphtaloylbenzol. (I. Mitteilung) . . . . .	631
241	<b>Halla O.</b> , Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Crafts'schen Reaktion . . . . .	637
257	<b>Bamberger M. und Landsiedl A.</b> , Zur Chemie des <i>Polyporus frondosus</i> Fl. Dan. (Vorläufige Mitteilung) . . . . .	641
275	<b>Doelter C. und Sirk H.</b> , Die Bestimmung des Absolutwertes der Viskosität bei Silikatschmelzen . . . . .	643
299	<b>Georgievics G., v. und Pollak A.</b> , Studien über Adsorption in Lösungen. I. Abhandlung. Über die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle. (Mit 7 Textfiguren) . . . . .	655
319	<b>Zerner E.</b> , Über Äthylierung von Aceton . . . . .	677
29	<b>Scholl R., Potschiwuscheg J. und Lenko J.</b> , Synthetische Versuche in der Pyranthronreihe . . . . .	687
47	<b>Morgenstern O.</b> , Über Verbindungen der 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Kohlenwasserstoffen. (II. Mitteilung) . . . . .	711
53	<b>Halla O.</b> , Über Toluy- und Xyloypicolinsäure . . . . .	747
73	<b>Knöpfer G.</b> , Gegenseitige Umsetzungen von Azinen und Semicarbazonen . . . . .	753
77	<b>Hemmelmayer F., v.</b> , Zur Kenntnis der Trioxybenzoesäuren . . . . .	773
93	<b>Böttcher B. und Horowitz St.</b> , Über die Umlagerung von Chinin durch Schwefelsäure . . . . .	793
7	<b>Bamberger M. und Krüse K.</b> , Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (III. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur) . . . . .	797
5	<b>Skrabal A.</b> , Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren. V. Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod- und Hydroxylion. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	815
7	<b>Kohn M. und Osterseizer A.</b> , Einige neue Abkömmlinge des Dioxindols . . . . .	905
	<b>Ehrlich V. und Russ F.</b> , Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. (Mit 2 Tafeln und 7 Textfiguren) . . . . .	917
	<b>Scholl R. und Tritsch W.</b> , Untersuchungen in der Reihe der Methyl-1, 2-benzanthrachinone. (I. Mitteilung) . . . . .	997
	<b>Kailan A.</b> , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. V. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 1. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Wasserstoff-superoxyd in neutraler Lösung . . . . .	1019
	<b>Scholl R. und Eberle F.</b> , Einige Betrachtungen über den Verlauf der Indanthrenschmelze des 2-Amino-anthrochinons und Versuche über 2-Hydroxylamino- und 2, 2'-Azoxy-anthrochinon . . . . .	1035
	— <b>Eberle F. und Tritsch W.</b> , Über einige Azine und Chinondiazide der Anthrachinonreihe . . . . .	1043
	<b>Zellner J.</b> , Zur Chemie der höheren Pilze. VII. Mitteilung: <i>Hypholoma fasciculare</i> Huds. . . . .	1057
	— Zur Chemie der höheren Pilze. VIII. Mitteilung: Über den Weizenbrand ( <i>Tilletia levis</i> Kühn und <i>tritici</i> Winter) . . . . .	1065



<b>Georgievics G., v., Studien über Adsorption in Lösungen. II. Abhandlung:</b> Die dualistische Natur der Adsorptionserscheinungen. (Mit 1 Text- figur) . . . . .	1075
<b>Haager J., Verhalten von Nitrosomonoarylharnstoffen gegen primäre</b> Amine und Phenole . . . . .	1089
<b>Ehrenreich F., Über die Produkte der Kondensation von Methylcarbazol</b> und Phthalsäureanhydrid . . . . .	1103
<b>Donau J., Weitere Versuche über die qualitative Behandlung kleiner Nieder-</b> schlagsmengen. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	1115

# Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Saccharose neben anderen Zuckerarten

(vorläufige Mitteilung)

von

**Adolf Jolles** in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Verschiedene Zuckerarten wie Dextrose, Lävulose, Invertzucker, Rohrzucker, Maltose, Mannose, Galaktose, Arabinose, Laktose und Rhamnose wurden auf ihre Zersetzungsfähigkeit in alkalischen Lösungen untersucht. Mit Ausnahme des Rohrzuckers zeigten alle erwähnten Zuckerarten einen starken Abfall der Drehung des polarisierten Lichtes schon in 0·01 normaler Natronlauge. Zum Unterschied von den anderen Zuckerarten geht Dextrose sogar in so verdünnter alkalischer Lösung ( $\frac{1}{100}$  normal) auf 0. Der Abfall der Drehung wurde messend verfolgt. Er ist in seinem Wesen auf die von Lobry du Bruyn und van Eckenstein<sup>1</sup> beobachtete Erscheinung zurückzuführen.

Die Untersuchung ergab, daß dem Zerfall der Zuckerarten, gemessen am verminderten Drehungsvermögen, ein Verbrauch des zugesetzten Alkalis parallel läuft, so zwar, daß bei bestimmten Versuchsbedingungen, wie z. B. bei einprozentiger

---

<sup>1</sup> Rec. d. tr. chim, d. Pays-Bas, 14, 156, 203; 16, 262. Berl. Ber., 28, 3078; Z. 45, 949, 1090; 47, 1026.

<b>Georgievics G., v., Studien über Adsorption in Lösungen. II. Abhandlung:</b> Die dualistische Natur der Adsorptionserscheinungen. (Mit 1 Text- figur) . . . . .	1075
<b>Haager J., Verhalten von Nitrosomonoarylarnstoffen gegen primäre</b> Amine und Phenole . . . . .	1089
<b>Ehrenreich F., Über die Produkte der Kondensation von Methylcarbazol</b> und Phthalsäureanhydrid . . . . .	1103
<b>Donau J., Weitere Versuche über die qualitative Behandlung kleiner Nieder-</b> schlagsmengen. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	1115

# Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Saccharose neben anderen Zuckerarten

(vorläufige Mitteilung)

von

Adolf Jolles in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Verschiedene Zuckerarten wie Dextrose, Lävulose, Invertzucker, Rohrzucker, Maltose, Mannose, Galaktose, Arabinose, Laktose und Rhamnose wurden auf ihre Zersetzungsfähigkeit in alkalischen Lösungen untersucht. Mit Ausnahme des Rohrzuckers zeigten alle erwähnten Zuckerarten einen starken Abfall der Drehung des polarisierten Lichtes schon in 0·01 normaler Natronlauge. Zum Unterschied von den anderen Zuckerarten geht Dextrose sogar in so verdünnter alkalischer Lösung ( $\frac{1}{100}$  normal) auf 0. Der Abfall der Drehung wurde messend verfolgt. Er ist in seinem Wesen auf die von Lobry du Bruyn und van Eckenstein<sup>1</sup> beobachtete Erscheinung zurückzuführen.

Die Untersuchung ergab, daß dem Zerfall der Zuckerarten, gemessen am verminderten Drehungsvermögen, ein Verbrauch des zugesetzten Alkalis parallel läuft, so zwar, daß bei bestimmten Versuchsbedingungen, wie z. B. bei einprozentiger

---

<sup>1</sup> Rec. d. tr. chim, d. Pays-Bas, 14, 156, 203; 16, 262. Berl. Ber., 28, 3078; Z. 45, 949, 1090; 47, 1026.



Dextroslösung in 0·01 normalem Alkali, das Reaktionsgemisch nach 24 Stunden (sobald der Nullpunkt erreicht war) sauer reagierte. Die Ursache der Säurebildung ist auf die Oxydationsfähigkeit alkalischer Zuckerlösungen durch den Luftsaurestoff zurückzuführen. Dies wurde bewiesen, indem in einem Versuch die Säurebildung durch Luftabschluß unter einer Mineralölschicht verhindert wurde.

Die Oxydationsprodukte der alkalischen Zuckerlösungen, sowohl mit wie ohne Zuhilfenahme von Oxydantien (wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{Ag}_2\text{O}$ ), wurden untersucht und in allen Fällen ließen sich in Übereinstimmung mit anderen Autoren vorwiegend Ameisensäure, daneben Acetaldehyd, Alkohol, Essigsäure, Milchsäure konstatieren.

Aus den zahlreichen diesbezüglichen Versuchsreihen seien für die vorläufige Mitteilung folgende herausgegriffen:

### Versuch I.

Vorhanden; Einprozentige Dextroslösung.

0·01 normale NaOH.

Temperatur 37° C.

Nach Stunden	Polarisation	Titration
0	$3\cdot0^\circ = 0\cdot980\%_0$ Dextrose	$0\cdot009975\text{ n. OH}^-$
1	$2\cdot9^\circ = 0\cdot947\%_0$ »	$0\cdot009900$
3	$2\cdot1^\circ = 0\cdot686\%_0$ »	$0\cdot009600$
5	$1\cdot2^\circ = 0\cdot392\%_0$ »	$0\cdot009150$
7	$0\cdot7^\circ = 0\cdot228\%_0$ »	$0\cdot008350$
24	$0^\circ$	$0\cdot000385\text{ n. H}^+$
26	$0^\circ$	$0\cdot000400$
30	$0^\circ$	$0\cdot000460$
72	$0^\circ$	$0\cdot000500$

Als Indikator diente Methylorange, bei den letzten Titrationen wegen vorhandener Gelbfärbung Phenolphthaleïn.

**Versuch II.**

Vorhanden: Einprozentige Saccharoselösung.

0·01 normale NaOH.

Temperatur 37° C.

Nach Stunden	Polarisation	Nach Stunden	Polarisation	Nach Stunden	Polarisation
0	3·9°	7	3·9°	168	3·9°
1	3·9°	24	3·9°	336	3·95°
3	4·0°	30	4·0°		
5	3·9°	48	3·9°		

Die Tatsache, daß Rohrzucker in alkalischer Lösung zum Unterschied von den anderen Zuckerarten unverändert blieb, legte den Gedanken nahe, diese Eigenschaft zur Ausarbeitung einer quantitativen Bestimmung von Saccharose neben anderen Zuckerarten zu verwenden.

Die im Hinblick darauf angestellten Versuche ergaben, daß die Methode in der Tat, und zwar in drei Modifikationen, verwertbar ist.

I. Nach dreiviertelstündigem Kochen am Rückflußkühler in 0·1 normaler alkalischer Lösung ist die Drehung der Dextrose und der anderen Zuckerarten bereits null, die Drehung der Saccharose dagegen unverändert.

II. Die zweite Modifikation besteht darin, daß man im Lintner'schen Druckfläschchen oder im Bombenrohr die Zuckerlösung in 0·1 normaler alkalischer Lösung durch drei Viertelstunden im kochenden Wasserbad erhitzt.

Ein viertel- oder halbstündiges Kochen (vom Beginn des Kochens an gerechnet) genügt nicht.

III. Die Reaktion kann auch bei Dextrose, Lävulose, Invertzucker, Maltose, Laktose derart verfolgt werden, wie oben zur Feststellung der Reaktionsgeschwindigkeit angegeben, nämlich durch 24stündiges Stehenlassen einer zehntel-normalalkalischen Lösung im Trockenschrank bei 37° C. in geschlossenen Flaschen. Um die Verlässlichkeit und Reproduzierbarkeit der Methode darzulegen, habe ich aus meinen zahlreichen Versuchen eine Anzahl tabellarisch zusammengestellt und in nachstehender Tabelle vereinigt:

Nr.	Zusammensetzung der Lösung	Art des Erhitzens	Dauer des Erhitzens	Drehung. In den Fällen, in denen eine Bräunung eintrat, wurde mit Bleiacetatlösung versetzt; bei den Resultaten ist die Verdünnung bereits berück- sichtigt	Modifikation
1	Zu 50 cm <sup>3</sup> zirka fünfpro- zentiger Saccharoselösung [ $\alpha = +5.95^\circ$ ] wurden 0.5 g = 1% Dextrose zu- gesetzt [ $\alpha = +6.80^\circ$ ]. Die Lösung war 0.1 normal alkalisch.	am Rückflußkühler im kochenden Wasserbad	30 Minuten vom Beginn des Kochens	+6.10	I
2		detto	3 Viertelstunden vom Beginn des Kochens	+5.90	I
3		im Bombenrohr im kochen- den Wasserbad	15 Minuten vom Beginn des Kochens	+6.60	II
4		detto	30 Minuten vom Beginn des Kochens	+6.40	II
5		detto	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.80	II
6		im Lintner'schen Druck- fläschchen im kochenden Wasserbade	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.72	II
7		im geschlossenen Glas- fläschchen bei 37° C.	24 Stunden	+5.90	III



8	Zu 50 cm <sup>3</sup> fünfprozentiger Saccharoselösung [ $\alpha = +5.82^\circ$ ] wurden 1 g Dextrose = 2% <sub>0</sub> zugesetzt [ $\alpha = +7.83^\circ$ ]. Die Lösung war 0.1 normal alkalisch	am Rückflußkühler im kochenden Wasserbad	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.86	I
9		im Lintner'schen Druckfläschchen im kochenden Wasserbad	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.88	II
10		detto	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.82	II
11		im geschlossenen Glasfläschchen bei 37° C.	24 Stunden	+5.80	III
12	Zu 50 cm <sup>3</sup> fünfprozentiger Saccharoselösung [ $\alpha = +5.95^\circ$ ] wurden 0.5 g = 1% <sub>0</sub> Lävulose zugesetzt. [ $\alpha = +4.61^\circ$ ]. Die Lösung war 0.1 normal alkalisch	am Rückflußkühler im kochenden Wasserbad	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.72	I
13		im Bombenrohr im kochenden Wasserbad	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.82	II
14		im Lintner'schen Druckfläschchen im kochenden Wasserbad	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.80	II
15		detto	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.82	II
16		im geschlossenen Glasfläschchen bei 37° C.	24 Stunden	+5.92	III



Nr.	Zusammensetzung der Lösung	Art des Erhitzens	Dauer des Erhitzens	Drehung. In den Fällen, in denen eine Bräunung eintrat, wurde mit Bleiacetatlösung versetzt; bei den Resultaten ist die Verdünnung bereits berück- sichtigt.	Modifikation
17	Zu 50 cm <sup>3</sup> zirka fünfpro- zentiger Saccharoselösung [ $\alpha = +5.82^\circ$ ] wurden 1 g = 2% Lävulose zu- gesetzt [ $\alpha = +3.76^\circ$ ]. Die Lösung war 0.1 normal alkalisch	am Rückflußkühler im kochenden Wasserbad	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.78	I
18		im Lintner'schen Druck- fläschchen im kochenden Wasserbad	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.78	II
19		detto	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+5.80	II
20		im geschlossenen Fläsch- chen bei 37° C.	24 Stunden	+5.80	III
21	Zu einer Saccharoselösung [ $\alpha = +25.4$ ] wurde 1% Invertzucker zugesetzt und 0.1 normal alkalisch ge- macht	im Lintner'schen Druck- fläschchen im kochenden Wasserbad	45 Minuten vom Beginn des Kochens	+25.5	II

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß Saccharose in beliebiger Konzentration neben anderen Zuckerarten quantitativ bestimmt werden kann, wenn unter den festgestellten Bedingungen der Gehalt an Dextrose oder Lävulose oder Invertzucker etc. 2% nicht übersteigt.

Alle drei Modifikationen geben befriedigende Resultate.

Insbesondere liefert Modifikation III vorzügliche Ergebnisse und hat außerdem noch den Vorteil, daß nur eine minimale Verfärbung eintritt. Sie wird sich demzufolge bei Schiedsgerichtsanalysen eignen, wo es sich um absolut exakte Zahlen handelt.

In der Praxis wird die Methode namentlich dort Verwendung finden, wo es darauf ankommt, eine rasche Kontrolle des Saccharosegehaltes für den Betrieb zu haben, wenn der Analytiker vorher über die beiläufigen Konzentrationsverhältnisse so weit orientiert ist, als es zur Ausführung der Methode erforderlich ist.

Ferner ist die Methode gut geeignet zur Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, wie Wein, Milchzucker, Himbeersaft, Marmeladen etc., wobei der Grad der Verdünnung durch die Polarisation nach der Inversion bekannt wird.

The American Medical Association is a non-profit corporation organized for the purpose of promoting the interests of the medical profession and the public. It was organized in 1847 and has since that time been the leading organization of the medical profession in the United States. The Association is composed of more than 50,000 members, including physicians, dentists, and other health care professionals. Its primary purpose is to advance the science and practice of medicine, to protect the public interest, and to promote the highest standards of medical education and practice. The Association is organized into several divisions, including the American College of Physicians, the American College of Surgeons, and the American College of Obstetrics and Gynecology. It also publishes the Journal of the American Medical Association, which is one of the most influential medical journals in the world. The Association is committed to the highest standards of ethical conduct and to the promotion of the public interest. It is a member of the International Medical Association and the World Medical Association. The Association is a non-profit corporation and its assets are held in trust for the benefit of the medical profession and the public. It is not subject to the laws of any one state and its affairs are governed by its own constitution and bylaws. The Association is a member of the United Nations and the World Health Organization. It is a leading voice in the medical profession and is committed to the highest standards of medical education and practice.

# Über substituierte Rhodanine und deren Kondensationsprodukte mit Aldehyden und ketonartigen Körpern

(XI. Mitteilung)

von

**Egon Butscher,**

*Assistent an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.*

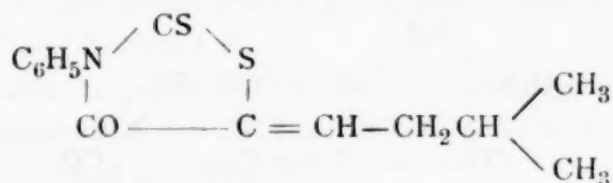
Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1910.)

Von den zahlreichen in den letzten Jahren dargestellten, substituierten Rhodaninen sind bisher nur Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden und allenfalls mit Furfurol gewonnen worden. Es sollten deshalb zur Vervollständigung auch solche mit den Aldehyden der aliphatischen Reihe dargestellt werden. Von hieher gehörigen Verbindungen ist bisher nur das von Nencki erhaltene Äthylidenrhodanin<sup>1</sup> bekannt.

Es wurde deshalb zunächst ein solches Kondensationsprodukt mit Valeraldehyd dargestellt.

## $\beta$ -Valeryliden- $\gamma$ -Phenylrhodanin.



Auch hier wurde die Kondensation durch Erhitzen der Komponenten, also von Phenylrhodanin und Valeraldehyd mit Eisessig vorgenommen. Nach zweistündigem Erhitzen erstarrte der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einem dicken Brei der neuen Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 17, 2278.



zitronengelbe Nadeln bildete, die zu einem lockeren Krystallfilz zusammengelagert waren. Die alkoholische Lösung ist im verdünnten Zustande gelb, im konzentrierten orange gefärbt. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 113° C.

#### Analyse:

- I. 0·2321 g Substanz gaben 0·5167 g Kohlensäure und 0·1152 g Wasser, entsprechend 0·1409 g Kohlenstoff und 0·0129 g H.  
 II. 0·2400 g Substanz gaben 0·4032 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·0554 g S.

In 100 Teilen:

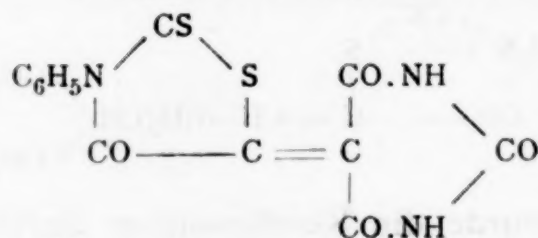
	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NSO	Gefunden	
		I.	II.
C .....	60·59	60·70	—
H .....	5·46	5·55	—
S .....	23·13	—	23·10

Kondensationsprodukte mit anderen aliphatischen Aldehyden stehen noch in Untersuchung.

#### Kondensationsprodukte mit Alloxan.

Es war naheliegend, bei obigen Kondensationen die Aldehyde durch andere Körper zu ersetzen, welche das Carbonyl in ketonartiger Bindung enthalten. Zunächst wurde in dieser Hinsicht das Alloxan in Untersuchung genommen, welches ja durch die Leichtigkeit, mit der die Ketongruppe in Reaktion tritt, ausgezeichnet ist.

#### ν-Phenylrhodanin-β-Alloxan.<sup>1</sup>



Nach verschiedenen Versuchen wurde folgendes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung ermittelt. Phenylrhodanin

<sup>1</sup> Unsere heutige Bezeichnungsweise läßt keinen einfacheren Namen für diese und die folgenden Verbindungen zu, so daß es mir am einfachsten erscheint, die Namen der Komponenten nebeneinander zu setzen. Allenfalls könnte man die Verbindung auch »Phenylrhodaninmesoxalylharnstoff« nennen.

wurde in Eisessig in der Wärme gelöst und in die auf 60 bis 70° C. erwärmte Flüssigkeit die berechnete, einem Moleküle entsprechende Menge feingepulvertes krystallisiertes Alloxan nach und nach eingetragen, während das Erhitzen am schwach erwärmten Wasserbade fortgesetzt wurde. Die Lösung färbt sich immer dunkler, zuletzt dunkelblutrot und es scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrt, so daß der Kolbeninhalt zu einem kirschroten Krystallbrei erstarrt. Da der Körper in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich war und daraus schlecht krystallisierte, so wurde die Reinigung so bewirkt, daß die Verbindung in Aceton gelöst und durch Zusatz von Wasser ausgefällt wurde. Man erhält ein lichtgelbes krystallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus schwach gelb gefärbten Nadeln bestehend erweist.

Bewirkt man die Kondensation wie gewöhnlich durch Kochen der Eisessiglösung, so erhält man neben den Krystallen braun bis schwarz gefärbte Zersetzungsprodukte, die die Reinigung sehr erschweren oder unmöglich machen.

Der Körper ist überhaupt leicht veränderlich, da er das Umkrystallisieren aus Alkohol nicht ohne Zersetzung verträgt.

Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, da sie zwischen 270 und 280° unter Braunfärbung und Gasentwicklung sich zu zersetzen beginnt. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

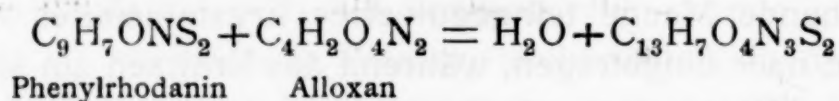
#### Analyse:

- I. 0·2462 g Substanz gaben 0·4220 g CO<sub>2</sub> und 0·0482 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1151 g C und 0·0054 g H.
- II. 0·2321 g Substanz gaben 0·3229 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·0444 g S.
- III. 0·2565 g Substanz gaben 29·7 cm<sup>3</sup> N bei 18° C. und 728 mm Barometerstand, entsprechend 0·0327 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub></u>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C .....	46·82	46·75	—	—
H .....	2·12	2·21	—	—
N .....	12·61	—	—	12·74
S .....	19·24	—	19·12	—

Die Analyse zeigt, daß die Bildung der Verbindung nach dem Schema:



vor sich gegangen ist; es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß bei der Kondensation die Carbonyl-, respektive  $=\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe des Mesoxalsäurerestes im Alloxan beteiligt ist und sonach obige Konstitutionsformel gerechtfertigt erscheint.

#### $\nu$ -Allylrhodanin.

Das Allylrhodanin wurde von Prof. Andreasch und A. Zipser<sup>1</sup> aus Allylsenföl und Thioglycolsäure dargestellt und in Gestalt eines nichtkrystallisierenden Öles erhalten.

Als dieser Körper nun nochmals aus besonders reinem Senföl dargestellt wurde, konnte er krystallisiert erhalten werden. Es wurde das Einwirkungsprodukt in Äther aufgenommen, die Lösung über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 11·5 bis 12 mm Druck fraktioniert.

Nach wenigen Tropfen Vorlauf stieg das Thermometer auf 180 bis 186° C., bei welcher Temperatur die Hauptmasse überging; es blieb nur wenig schmierige, dunkle Substanz im Destillierkolben zurück. Das übergegangene dünnflüssige, schwach gelblich gefärbte Öl erstarrte nach kurzer Zeit zu schönen, mitunter mehrere Zentimeter langen Krystallen.

Ist das Rhodanin einmal so rein erhalten, so krystallisiert es auch beim Verdunsten der ätherischen Lösung leicht in feinen, haarförmigen Nadeln, die mehrfach gekrümmte und durchschlungene Gebilde von sehr charakteristischem Aussehen darstellen.

Auch aus der alkoholischen Lösung kann das Rhodanin in dieser Form erhalten werden. Ähnliche Krystallisationsformen haben Andreasch und Zipser bei dem Furfurlydenphenylrhodanin<sup>2</sup> erhalten.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 504.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 1201.



Die Verbindung schmilzt unscharf bei 46 bis 48° C. Da von diesem Allylrhodanin seinerzeit, da es nicht in reinem Zustande vorlag, keine Analyse ausgeführt worden war, so wurde diese nun nachgetragen. Die Substanz wurde dazu im Vakuum getrocknet.

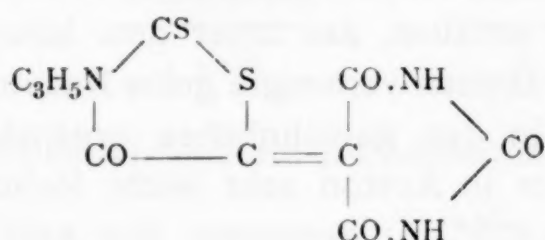
Analyse:

- I. 0·2416 g Substanz gaben 0·3678 g CO<sub>2</sub> und 0·0884 g Wasser, entsprechend 0·1003 g C und 0·0099 g H.  
 II. 0·1864 g Substanz gaben 0·5010 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·0689 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ONS<sub>2</sub></u>	Gefunden	
		I.	II.
C .....	41·57	41·52	—
H .....	4·07	4·11	—
S .....	37·03	—	36·95

*ν*-Allylrhodanin-*β*-Alloxan.



Beim Erhitzen von Allylrhodanin und Alloxan in Eisessiglösung färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelbordeauxrot und beim Erkalten scheiden sich ebenso gefärbte Krystalle ab. Der Körper scheint fast beständiger zu sein wie die entsprechende Phenylverbindung, mindestens ließ er sich aus siedendem Alkohol ohne merkbare Zersetzung umkrystallisieren. Er bildet darnach dünne Blättchen oder Schuppen von goldgelber Farbe und dem Aussehen gewisser Tropäoline. Die Substanz beginnt bei 166° C. unter Gasentwicklung zu schmelzen.

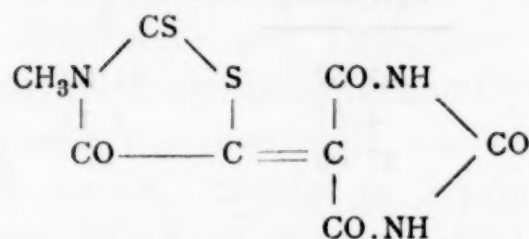
In Alkohol löst sich das Allylrhodaninalloxan mit fast blutroter Farbe auf, die ätherische Lösung ist chromgelb gefärbt. In Benzol und Chloroform ist die Substanz leicht löslich, ebenso in Aceton, hier mit schwach blauer Fluoreszenz. Die Analyse wurde mit vakuumtrockener Substanz ausgeführt.

## Analyse:

- I. 0·2436 g Substanz gaben 0·3630 g CO<sub>2</sub> und 0·0482 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·09898 g C und 0·0054 g H.  
 II. 0·2120 g Substanz gaben 0·3315 g Ba SO<sub>4</sub>, entsprechend 0·0456 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub></u>	Gefunden	
		I.	II.
C .....	40·38	40·22	—
H .....	2·37	2·25	—
S .....	21·57	—	21·49

*ν*-Methylrhodanin-β-Alloxan.

Die Substanz wurde in Gestalt eines rötlichgelben krystallinischen Pulvers erhalten, das unter dem Mikroskop einzelne zu Gruppen und Drusen vereinigte gelbe Nadeln erkennen ließ. Der Körper ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, besonders in Aceton sehr leicht löslich und beginnt sich bei 220 bis 225° zu zersetzen. Zur Analyse wurde das Methylrhodaninalloxan im Vakuum getrocknet.

Analyse:<sup>1</sup>

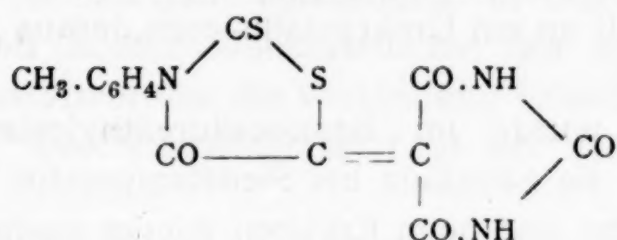
0·2442 g Substanz gaben 0·3172 g CO<sub>2</sub> und 0·0436 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0865 g C und 0·0049 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub></u>	Gefunden
C .....	35·54	35·41
H .....	1·87	2·00

<sup>1</sup> Die Verbrennungen der beschriebenen S-hältigen Körper wurden stets im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd und Bleichromat ausgeführt, indem die Substanz gleichzeitig im Schiffchen mit Kaliumbichromat überschichtet wurde.

***ν*-p-Tolylrhodanin-β-Alloxan.**



Der in gleicher Weise wie die vorher beschriebenen Verbindungen dargestellte Körper bildet nach dem Ausfällen der Acetonlösung mit Wasser ein lichtgelbliches Pulver mikroskopischer Nadeln, die bei 270° C. unter Schmelzen sich zersetzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der Methylverbindung.

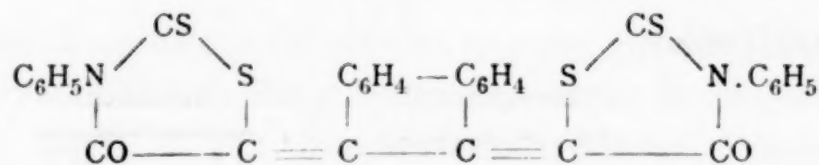
Analyse:

0·2680 g der bei 70° C. getrockneten Substanz gaben 12·25 cm<sup>3</sup> N bei 22° C. und 732·5 mm Barometerstand, entsprechend 0·0113 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub></u>	Gefunden
N .....	4·04	4·2

**Di-*ν*-Phenylrhodanin-β-Phenanthren.**



Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen sollten auch über das Verhalten gewisser Ketone zu den Rhodaninen Erfahrungen gesammelt werden. Dazu wurde zunächst das Phenanthrenchinon benützt und, da sich erwarten ließ, daß jede der beiden Carbonylgruppen mit je einem Moleküle Rhodanin in Reaktion tritt, wurde die, zwei Molekülen entsprechende Menge Phenylrhodanin mit der, einem Moleküle entsprechenden Menge Phenanthrenchinon in Eisessiglösung unter Rückfluß zum Kochen erhitzt. Die anfangs hell gefärbte Flüssigkeit färbt sich bald dunkler und es beginnen sich Krystalle von dunkelroter Farbe auszuscheiden. Die nach dem Erkalten abfiltrierte Substanz war in den gewöhnlichen organischen Lösungs-



mitteln fast unlöslich oder löste sich doch nur in so geringer Menge auf, daß an ein Umkrystallisieren daraus nicht gedacht werden konnte.

Dagegen wurde im Benzoessäureäthylester ein Mittel gefunden, das die Substanz bei Siedetemperatur in reichlicher Menge aufnimmt und beim Erkalten wieder ausfallen läßt.

Die abgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Absaugen sorgfältig mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Die Substanz bildet ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver von der Farbe des Eisenoxydes und schmilzt bei 291 bis 292° C. Chloroform und Benzol lösen in der Siedehitze kleine Mengen davon auf.

Die unten stehende Analyse beweist, daß der Voraussetzung nach wirklich 2 Moleküle Phenylrhodanin mit einem Molekül Phenanthrenchinon unter Wasserabspaltung in Reaktion getreten sind, entsprechend der Gleichung



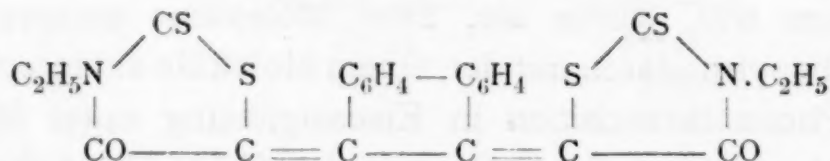
Analyse:

- I. 0.2220 g Substanz gaben 0.5274 g CO<sub>2</sub> und 0.0563 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0.1439 g C und 0.0063 g H.
- II. 0.2424 g Substanz gaben 0.3839 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.0525 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C .....	65.04	64.80	—
H .....	3.07	2.85	—
S .....	21.72	—	21.65

#### Di-γ-Äthylrhodanin-β-Phenanthren.



Auch das Äthylrhodanin bildet beim Erhitzen mit Phenanthrenchinon in eisessigsaurer Lösung ein rotbraun gefärbtes krystallinisches Kondensationsprodukt, welches zum Unter-

schiede von der vorigen Verbindung in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton ziemlich leicht mit tiefkarminroter Farbe löslich ist. Äther löst die Verbindung schwer, Petroläther gar nicht auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 216 bis 218° C. (unkorrigiert).

Analyse:

0.2624 g Substanz gaben 0.4913 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.0676 g S.

In 100 Teilen:

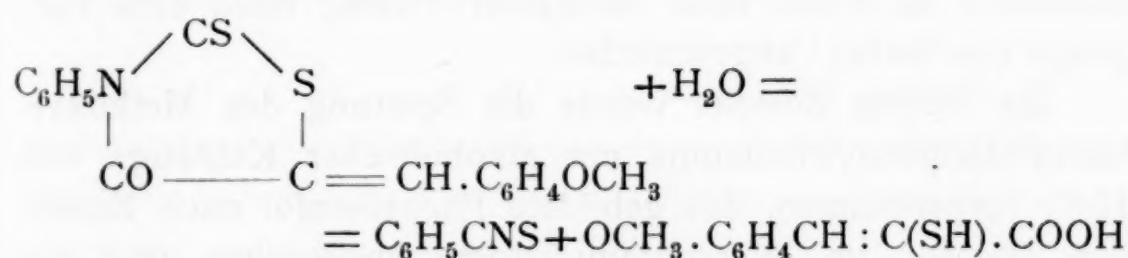
	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_2N_2S_4$	Gefunden
S .....	25.94	25.84

### Spaltung des *p*-Methoxybenzyliden- $\gamma$ -Phenylrhodanins durch Barythydrat.

Im Anschluß soll noch über einen Versuch berichtet werden, der zum Zwecke hatte, eine der durch Spaltung der substituierten Rhodanine zu erhaltende substituierte Sulfhydrylzimtsäure zu isolieren.

Als Ausgangspunkt wurde das von Andreasch<sup>1</sup> und Zipser dargestellte *p*-Methoxybenzyliden- $\beta$ - $\gamma$ -Phenylrhodanin benützt.

Einige Gramme des Rhodanins wurden mit der sechsfachen Menge krystallisierten Barythydrats in einer Reibschale innig verrieben, dann in der hundertfachen Menge Wasser aufgeschlemmt und am Rückflußkühler bis zur fast vollständigen Entfärbung gekocht. Es wurde zunächst von einer kleinen Menge ausgeschiedenen kohlensauren Barytes abfiltriert und das nach der Gleichung



entstandene Phenylsenföl im Wasserdampfstrom abgetrieben.

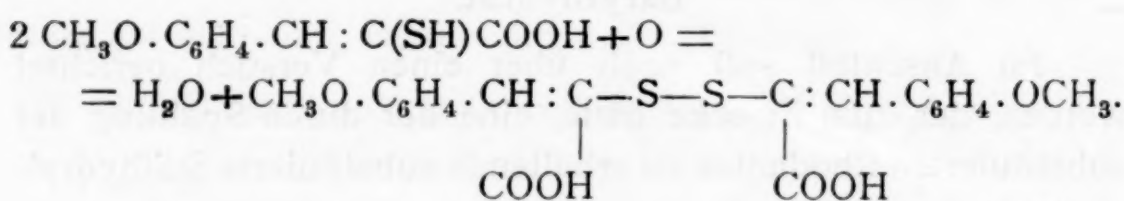
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 509.

Die Lösung gab mit Eisenchlorid eine prächtige smaragdgrüne Färbung, wie dies nach den Erfahrungen von Andreasch an der Sulfhydrylzimtsäure nicht anders zu erwarten war.

Durch Versetzen der alkalischen Lösung mit Säure wurde ein flockiger weißer Niederschlag erhalten, der unter dem Mikroskop aus feinen Nadelchen sich bestehend erwies.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden feine kurze Nadeln von schwach gelber Farbe erhalten, welche mit Eisenchlorid und Ammoniak keine Grünfärbung mehr ergaben.

Die Analyse zeigte, daß die zunächst erhaltene *p*-Methoxylsulfhydrylzimtsäure, offenbar durch rasche Oxydation an der Luft, in das entsprechende Disulfid übergegangen war. Schmelzpunkt 202 bis 203° C. (unkorrigiert). Dasselbe ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.



Analyse:

0.3262 g Substanz gaben 0.6854 g CO<sub>2</sub> und 0.1286 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0.1869 g C und 0.0144 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C .....	57.38	57.29
H .....	4.34	4.42

In einem anderen Versuche wurde die Methoxylsulfhydrylzimtsäure in Form ihrer Benzylverbindung nach dem Vorgange von Suter<sup>1</sup> abgeschieden.

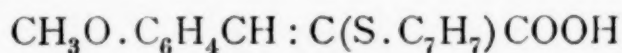
Zu diesem Zwecke wurde die Spaltung des Methoxylbenzylidenphenylrhodanins mit alkoholischer Kalilauge von 15% vorgenommen, das gebildete Phenylsenföl nach Zusatz von Wasser im Wasserdampfströme abgetrieben und die restierende, noch stark alkalische Flüssigkeit längere Zeit mit

<sup>1</sup> Zeitschrift für physiologische Chemie, 20, 562.



Benzylchlorid geschüttelt. Nun wurde das überschüssige Benzylchlorid durch Ausäthern entfernt und die nun benzylierte Säure durch Salzsäure in Form eines krystallinischen Niederschlages ausgefällt.

Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bildete ein krystallinisches weißlichgelbes Pulver, das unter dem Mikroskop ein Haufwerk von dicht verfilzten Nadeln erkennen ließ. Die Methoxylbenzylsulfhydrylzimtsäure, wie man den Körper, dem die Struktur



zukommt, benennen kann, schmilzt bei 131 bis 134° C. und ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in den organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther und Aceton, leicht auf.

Analyse:

0.2432 g Substanz gaben 0.5933 g CO<sub>2</sub> und 0.1251 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0.1618 g C und 0.0140 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$	Gefunden
C .....	66.62	66.52
H .....	5.6	5.76



## Maßanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen

von

**F. Pilch.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1910.)

### A. Allgemeiner Teil.

Kürzlich haben Emich und Donau<sup>1</sup> ein Filtrierverfahren angegeben, welches die Ausführung von gewichtsanalytischen Bestimmungen mittels kleiner Substanzmengen ermöglicht; es war von Interesse zu versuchen, ob sich auch die Methoden der Maßanalyse für kleine Mengen eignen. Die in dieser Richtung von mir auf Anraten und mit Unterstützung des Herrn Prof. Emich unternommenen Versuche zeigten, daß es unter Verwendung eines besonderen Apparates bei einem Stoffaufwand von zirka 1 mg gelingt, Analysenergebnisse zu erhalten, deren Fehler 0.5% nicht übersteigen.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren ist es nur sehr schwer möglich, so kleine Mengen von Titerflüssigkeiten, wie sie hier in Betracht kommen, der zu untersuchenden Probe zufließen zu lassen. Es mußte deshalb für den vorliegenden Zweck eine etwas abweichend konstruierte Bürette benutzt werden, welche folgende Form hatte:

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 745 (1909). Vergl. auch die vorangehende Mitteilung von J. Donau.



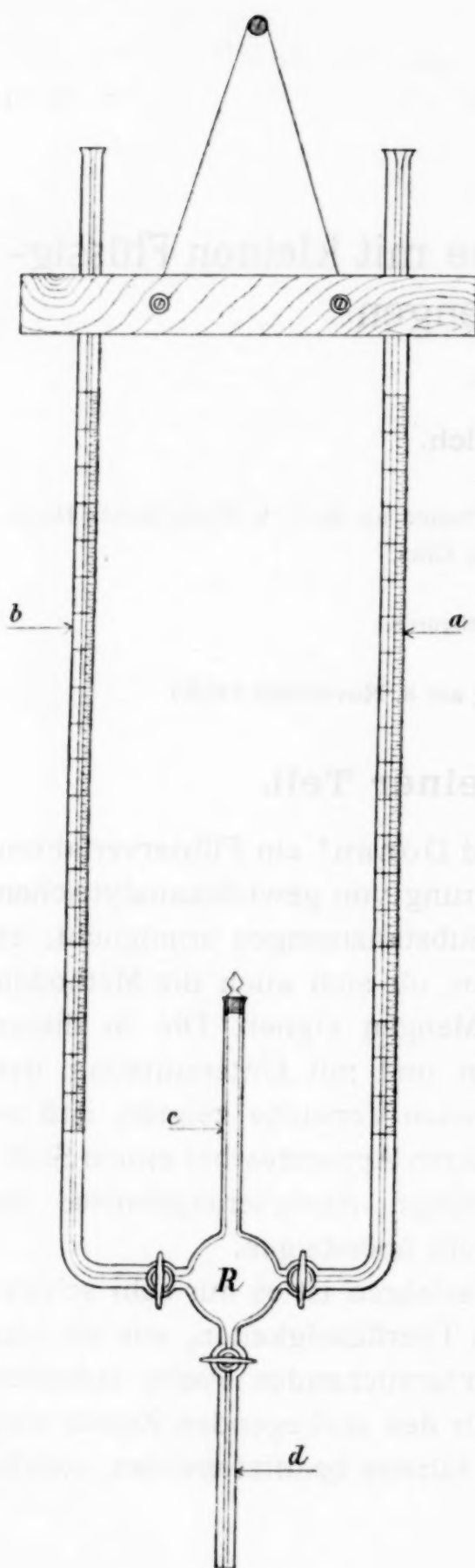


Fig. 1.

In das kugelförmige Reaktionsgefäß *R* (siehe Fig. 1), das einen Inhalt von zirka  $20\text{ cm}^3$  hat, münden vier Röhren. Die zwei Büretten *a* und *b* dienen zur Aufnahme der beiden in Betracht kommenden Titerflüssigkeiten, z. B. Lauge oder Säure; sie haben eine Länge von zirka  $40\text{ cm}$  bei einer inneren Weite von  $0.35\text{ cm}$ . Durch die mit einem Glasstopfen verschließbare Röhre *c* wird die Probe eingebracht und in der Kugel gelöst, während durch die Röhre *d* der Inhalt der Kugel ausfließen kann. Die drei Hähne sollen möglichst nahe an der Kugel sitzen und selbstverständlich gut eingeschliffen sein; sie wurden durch eine Spur Vaseline gedichtet.

Der Apparat wird mit einer Holzleiste und einer Schnur auf einem Stativ so aufgehängt, daß er leicht herabgenommen werden kann. Beim Schütteln, das besonders für die Titration mit Jodeosin (siehe darüber später) unbedingt notwendig ist, faßt man den Apparat an der hölzernen Querleiste und an der Ausflußröhre *d*.

Jede der beiden Büretten hat einen Inhalt von  $3\text{ cm}^3$ ;

jeder Kubikzentimeter ist in 100 Teile geteilt, so daß es unter Vermeidung des parallaktischen Fehlers (vergl. z. B. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 4. Aufl., 2. B., p. 408) allenfalls unter Anwendung einer Lupe gelingt, 0·001 bis 0·002  $cm^3$  mit einiger Sicherheit abzuschätzen.

Die Titerflüssigkeiten — es wurden  $\frac{1}{100}$  n. Lösungen verwendet — die durch Glasröhren mit ausgezogener Spitze von oben in die Büretten eingefüllt werden können, läßt man bei den Bestimmungen immer langsam ausfließen. Abgelesen wird immer erst nach erfolgter Konstanz des Meniskus. Der gleiche Vorgang wurde auch bei der Prüfung der Büretten beobachtet. Die dabei gefundenen Fehler konnten bei den zur Verwendung gelangten Büretten vernachlässigt werden.

Durch die hier getroffene Einrichtung ist es möglich, bei langsamem Öffnen der Hähne kleine Mengen, deren untere Grenze mit der Ablesegrenze zusammenfällt, in die Kugel eintreten zu lassen.

Daß der Apparat, besonders aber die beiden Büretten immer sorgfältig gereinigt werden müssen, ist selbstverständlich. Zur Reinigung diente Seifenwasser und Chromsäuremischung; auch konzentrierte Essigsäure nach dem Vorschlag von P. Dutoit<sup>1</sup> eignete sich sehr gut.

Zum Abwägen der zu analysierenden Substanz diente eine Nernst'sche Mikrowage, deren Empfindlichkeit 28·80 Teilstriche für 1  $mg$  betrug. Zur Ablesung diente die von Emich und Donau<sup>2</sup> erwähnte Vorrichtung.

Es wurden alkalimetrische Bestimmungen einschließlich der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen, jodometrische Bestimmungen und Fällungsanalysen gemacht.

## B. Spezieller Teil.

### I. Alkalimetrie.

Hier konnte, wie Versuche ergaben, nur ein Indikator zur Anwendung gelangen, dessen Farbumschlag auch bei Gegen-

---

<sup>1</sup> Journal de chimie physique, VIII, p. 25.

<sup>2</sup> L. c.

wart von Kohlensäure scharf ist. Versuche, die Titration mit Lackmus oder Methylrot<sup>1</sup> als Indikator auszuführen und die Kohlensäure durch Auskochen mit einer elektrisch geheizten Platinspirale zu entfernen, ergaben deshalb keine befriedigenden Resultate, weil sich der Alkaligehalt des Glases störend bemerkbar machte. Bei Anwendung von widerstandsfähigem Glas dürfte übrigens auch dieser Weg zu guten Resultaten führen, nur müßte selbstverständlich zur Vermeidung elektrolytischer Nebenerscheinungen die Spirale mit Wechselstrom erwärmt werden. Als ein für den vorliegenden Zweck besonders geeigneter Indikator erwies sich das Jodeosin in der Form, wie es Mylius und Förster<sup>2</sup> in die analytische Praxis eingeführt haben. Nach Vorschrift wurde das gereinigte Jodeosin in einer Menge von 2 mg in einem Liter neutralem wasserhaltigen Äther gelöst. Von dieser Lösung wurden für jede Titration zirka 2 cm<sup>3</sup> verwendet.

### Versuche.

#### 1. Titration von $\frac{1}{100}$ n. Salzsäure mit $\frac{1}{100}$ n. Natronlauge.

Säure:	Lauge:
0·600 cm <sup>3</sup> brauchen	0·598 cm <sup>3</sup>
0·644 »	0·643 »
0·684 »	0·682 »
0·725 »	0·726 »

Der Farbumschlag (farblos—rosa) trat auch schon bei einem Zusatz von 0·001 bis 0·002 cm<sup>3</sup> Lauge deutlich ein. Die Titrationsen wurden in der Regel mit Lauge beendet und die für den Umschlag nötige Menge von 0·002 cm<sup>3</sup> abgerechnet. Der Fehler bei einer einzelnen Bestimmung beträgt nach den oben angeführten Versuchen nicht mehr als 0·002 cm<sup>3</sup>; da nun 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$  n. Natronlauge zirka 0·3 mg Na<sub>2</sub>O entspricht, so ist der Fehler zirka 0·0006 mg Na<sub>2</sub>O, d. h. von derselben Größenordnung wie die Fehler der Mikrowage.

<sup>1</sup> Rupp und Loose, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 41, 3905 (1908).

<sup>2</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 24, 1482 (1891).



## 2. Titration von Natriumcarbonat mit $\frac{1}{100}$ n. Salzsäure.

40·20	Teilstriche	=	1·396 mg	erforderten	2·622 cm <sup>3</sup>	HCl	=	58·20/100 Na <sub>2</sub> O
37·43	»	=	1·300 »	»	2·444 »	»	=	58·3 »
41·69	»	=	1·448 »	»	2·721 »	»	=	58·3 »
statt 58·49/100.								

## 3. Bestimmung von Stickstoff als Ammoniak.

Um bei diesen Bestimmungen eine Beeinflussung der Ergebnisse durch den Alkaligehalt des Glases vollständig zu vermeiden, wurde zum Destillieren folgender Apparat benutzt.

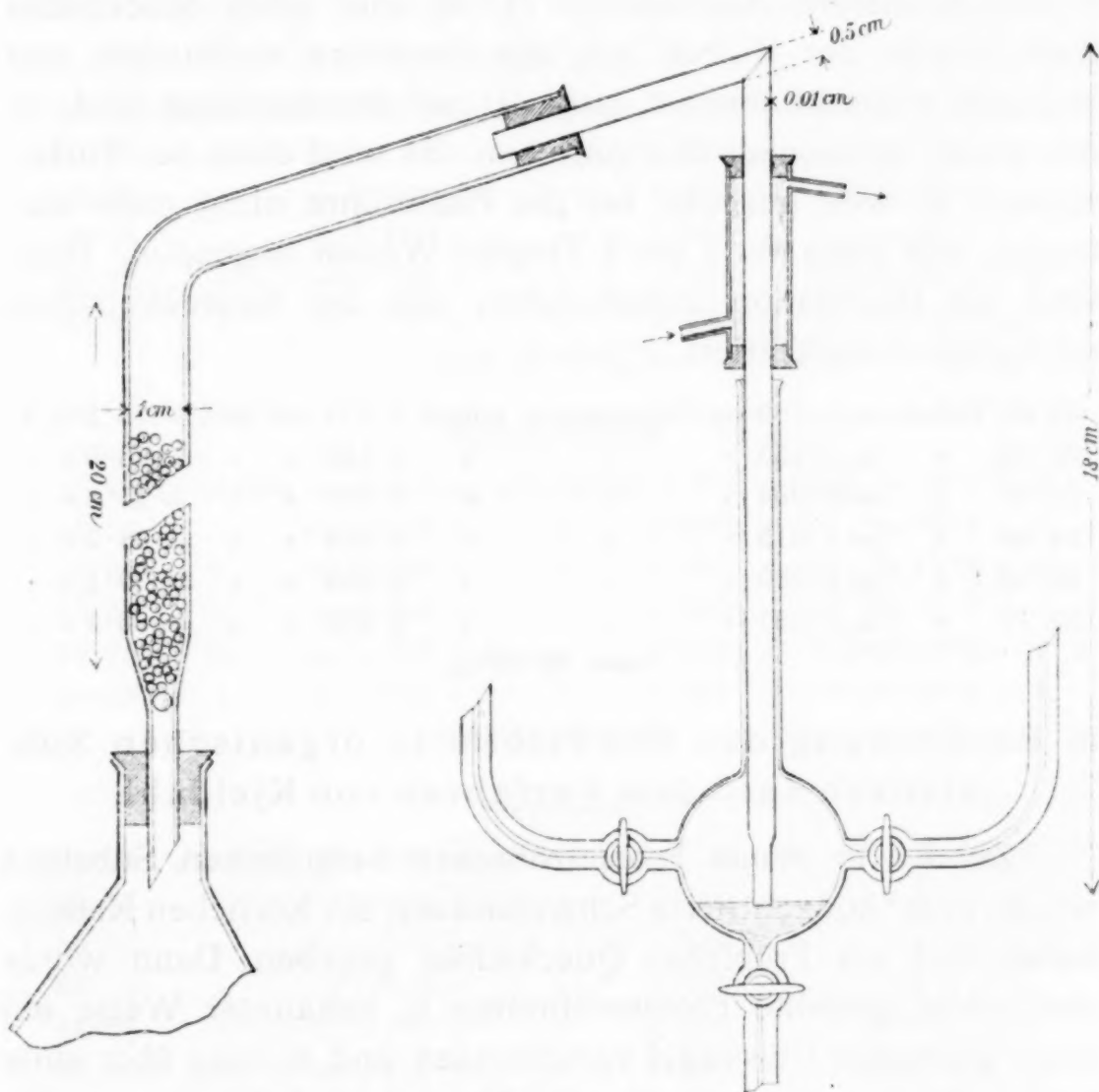


Fig. 2.

Eine unter einem stumpfen Winkel gebogene Glasröhre, die zur Hälfte mit Porzellanschrott gefüllt ist, trägt an ihrem unteren Ende ein kurzes, etwas engeres Ansatzrohr mit abge- schrägter Spitze. Das andere Ende der Röhre ist durch einen

Stopfen mit einer unter einem spitzen Winkel gebogenen Platinröhre in Verbindung, die durch einen kurzen Kühler gekühlt wird und die in die vorgelegte Säure eintaucht, welche sich in der Kugel befindet. Die Glasröhre ist gegen Wärmeverluste durch einen Wattemantel geschützt.

a) Bestimmung des Stickstoffs in Chlorammonium.

Durch Sublimieren gereinigtes Chlorammon wurde auf der Mikrowage abgewogen und in einem 100  $\text{cm}^3$ -Erlenmeyerkolben in zirka 15  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst. Nach Zugabe von einigen Kubikzentimetern Natronlauge (1 : 6) und eines Stückchens Zink wurde der Kolben mit der Glasröhre verbunden und langsam erwärmt. Sobald zirka 10  $\text{cm}^3$  überdestilliert sind, ist das ganze Ammoniak übergetrieben. Es wird dann der Titrierapparat so weit gesenkt, bis die Platinröhre nicht mehr eintaucht, und diese mit 1 bis 2 Tropfen Wasser abgespült. Dann wird die Destillation unterbrochen und der Säureüberschuß mit Lauge zurücktitriert.

34.07	Teilstr.	=	1.183	mg Chlorammon	erford.	2.211	$\text{cm}^3$ HCl	=	26.20%	N
33.26	»	=	1.155	»	»	2.140	»	=	26.0	»
27.47	»	=	0.954	»	»	1.757	»	=	25.8	»
34.99	»	=	1.215	»	»	2.283	»	=	26.3	»
36.86	»	=	1.280	»	»	2.389	»	=	26.1	»
39.77	»	=	1.381	»	»	2.570	»	=	26.1	»
statt 26.20%.										

b) Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen nach dem Verfahren von Kjeldahl.

Zu der in einem Probierröhrchen befindlichen Substanz wurde 1  $\text{cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure, ein Körnchen Kaliumsulfat und ein Tröpfchen Quecksilber gegeben. Dann wurde das schief gestellte Probierröhrchen in bekannter Weise mit einer gestielten Glaskugel verschlossen und so lang über einer kleinen Flamme erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden war, was nie länger als eine Stunde dauerte. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Röhrchens in den Kolben gespült, ferner wurden vorsichtig 10  $\text{cm}^3$  Natronlauge (1 : 6), ein Körnchen Zink und einige Tropfen Natriumsulfidlösung hinzugefügt und wie vorhin destilliert. Da der Stickstoffgehalt

## Harnstoff.

statt 46·70% N.

statt 15·22<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.

statt 12·28% N.

statt 8·38<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.

statt 46·66 % N.



**Dicyandiamid.**

16·01 Teilstriche = 0·556 mg erforderten 2·640 cm<sup>3</sup> HCl = 66·5% N  
statt 66·67% N.

**II. Jodometrie.**

Um den Einfluß des Hahnfettes auf die hier verwendete  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung auszuschalten, wurde es durch einige Zeit mit einer Jodlösung von gleicher Konzentration behandelt. Bei Einhaltung geeigneter Bedingungen (siehe Treadwell, II, p. 502) erfordert der Umschlag ungefähr 0·002 cm<sup>3</sup> der verwendeten Flüssigkeiten; seine Empfindlichkeit ist, wie bekannt, von der Qualität der Stärkelösung abhängig. Als sehr gut brauchbar erwies sich die nach Zulkowski<sup>1</sup> angefertigte wasserlösliche Stärke. Über die erreichbare Genauigkeit geben folgende Bestimmungen Auskunft:

**1. Titration von  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung mit  $\frac{1}{100}$  n. Thiosulfatlösung.**

2·775 cm <sup>3</sup>	$\frac{1}{100}$ n. Jodlösung	erforderten	2·772 cm <sup>3</sup>	$\frac{1}{100}$ n. Thiosulfatlösung
2·566	»	»	2·564	»
2·417	»	»	2·419	»
2·768	»	»	2·765	»

**2. Titration von Arsentrioxyd.**

Das durch Umkrystallisieren aus Salzsäure und darauf folgendes Sublimieren gereinigte Arsentrioxyd wurde in der »Kugel« in einigen Tropfen Lauge gelöst. Dann wurde mit Salzsäure neutralisiert und einige Kubikzentimeter 5prozentige mit Kohlensäure gesättigte Natriumbicarbonatlösung zugegeben und titriert. Der durch die vorhandene Salzmenge verursachte Mehrverbrauch<sup>2</sup> an Jodlösung wurde durch einen blinden Versuch ermittelt und betrug 0·006 cm<sup>3</sup>.

37·68 Teilstriche	=	1·308 mg	erforderten	2·630 cm <sup>3</sup> J	=	99·5% As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
28·96	»	= 1·006	»	2·025	»	= 99·7
34·13	»	= 1·185	»	2·400	»	= 100·2
30·47	»	= 1·058	»	2·129	»	= 99·6
35·30	»	= 1·226	»	2·466	»	= 99·6
40·85	»	= 1·418	»	2·874	»	= 100·3

<sup>1</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 13, 1395 (1880).

<sup>2</sup> Friedheim und Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1, 407.

### III. Fällungsanalysen.

Um auch für das Gebiet der Fällungsanalysen die Verwendbarkeit des Apparates zu prüfen, wurden Chlorbestimmungen in Chlornatrium nach dem Verfahren von Volhard gemacht.

Das Chlornatrium wurde in der »Kugel« in wenig Wasser gelöst und mit einem kleinen Überschuß von  $\frac{1}{100}$  n. Silbernitratlösung versetzt. Nach Zugabe von einigen Tropfen mit Salpetersäure versetzter Eisenammonalaunlösung wurde der Überschuß mit  $\frac{1}{100}$  n. Rhodanammoniumlösung zurücktitriert.<sup>1</sup>

40·31	Teilstriche	=	1·400	mg NaCl	erford.	2·380	cm <sup>3</sup> AgNO <sub>3</sub>	=	60·30/100	Cl
43·71	»	=	1·518	»	»	2·595	»	=	60·6	»
41·25	»	=	1·432	»	»	2·449	»	=	60·6	»
45·98	»	=	1·597	»	»	2·721	»	=	60·4	»
statt 60·660/100 Cl.										

Es versteht sich von selbst, daß damit auch die Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen ermöglicht ist.<sup>2</sup>

Durch das Vorstehende glaube ich gezeigt zu haben, daß kein prinzipielles Hindernis besteht, die Methoden der Maßanalyse auf Substanzmengen anzuwenden, deren Größe wesentlich durch den Wägungsbereich der Nernst'schen Mikrowage gegeben ist.

<sup>1</sup> In dem soeben erschienenen Heft der Berichte der Deutsch. chem. Ges. (43, 2613) teilt E. Ebler mit, daß er mit  $\frac{1}{100}$  n. Silbernitratlösung und mit Hilfe einer Bürette, die es gestattet,  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup> abzulesen, Titrationen von Bariumazid nach der Methode von Gay-Lussac ausgeführt habe.

<sup>2</sup> Emich und Donau, l. c.





## Über ein Filterschälchen zur Behandlung kleiner Niederschlagsmengen

von

**Julius Donau.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1910.)

Kürzlich ist ein Filtrationsverfahren angegeben worden,<sup>1</sup> dessen Anwendbarkeit zur Bestimmung geringer Stoffmengen durch eine Reihe von Versuchen erwiesen wurde. Es besteht kurz darin, daß die betreffenden Niederschläge auf kleinen Papierfilterchen, welche auf eigenen Filtrierkapillaren aufgelegt werden, gesammelt und in passender Weise der Wägung mit der Mikrowage zugeführt werden.

Da sich bei der Behandlung einzelner Niederschläge Schwierigkeiten ergeben hatten, deren Grund in der Anwendung des Papierfilters zu suchen war, habe ich mich bemüht, dasselbe durch eine Vorrichtung zu ersetzen, welche dem Gooch'schen Tiegel nachgebildet erscheint. Über die Art, wie hierbei zu verfahren ist, und über die Erfolge, welche sich auf diese Weise erzielen lassen, berichtet die vorliegende Mitteilung.

### Anfertigung der Filter.

Aus einer Platinfolie von zirka 0·0035 *mm* Dicke wird mittels eines Locheisens von 15 *mm* Weite ein Scheibchen herausgeschlagen und an den Rand desselben ein ungefähr

---

<sup>1</sup> Emich und Donau, Monatshefte für Chemie, 30, 745.

20 mm langer Platindraht von 0.1 mm Dicke angeschweißt.<sup>1</sup> Der letztere hat den Zweck, später als Henkel zu dienen (Fig. 1).

Das Scheibchen wird nun mit zahlreichen (80 bis 100) feinen Löchern versehen. Um die einzelnen Löcher möglichst gleich groß zu erhalten, wird das Platinblättchen auf ein Stückchen Filtrierpapier oder dickeres Schreibpapier gelegt, das auf einer ebenen Glasfläche ruht. Sodann werden mittels einer



Fig. 1.



Fig. 2.

feinen Nähnadel die Löcher aufs Geratewohl hineingemacht, wobei jedoch ein Rand von 3 bis 4 mm lochfrei bleiben muß; dies läßt sich dadurch leicht erreichen, daß man die betreffende Randbreite während des Lochens durch einen entsprechend breiten Kartonring o. dgl. schützt (Fig. 2). Das siebartig gelochte Blech wird nun mit der rauhen Seite (herrührend von den scharfen Lochrändern) nach oben auf einen weichen Gummistopfen gelegt, mit einem zylindrisch geformten, unten eben polierten Glasstab, Messingstück oder anderes, von einem Durchmesser von zirka 8 mm fest niedergedrückt und dadurch zu einem Schälchen geformt (Fig. 3 und 4).

Das Schälchen wird durch Liegenlassen in warmer Salz- oder Salpetersäure gereinigt. Nun wird es auf die Filtrierkapillare<sup>2</sup> gelegt

<sup>1</sup> Um das Anschweißen leichter besorgen zu können, wird das Platindrähtchen in einer kleinen Flamme, z. B. aus einer Lötrohrspitze durch leichtes Anlegen an den Rand des Platinscheibchens an letzteres angeklebt.

<sup>2</sup> Die Filtrierkapillare ist l. c. beschrieben. Für quantitative Zwecke, besonders wenn auch das Filtrat noch benützt werden soll, ist es wichtig, daß die obere Fläche mit zirka 8 mm im Durchmesser eben und glatt poliert ist; dann legt sich das Filterschälchen gut an. Im gegenteiligen Falle würde beim Saugen zuviel Luft mitgerissen und dadurch Filtrat verspritzt werden. Um bei den immerhin auftretenden Luftbläschen Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, ist es zweckmäßig, das untere Ende der Filterkapillare sehr schräg, z. B.

und bei starkem Saugen der Wasserstrahlpumpe durch wiederholtes Aufgießen von feinem Asbestbrei mit einem guten Filterboden versehen; dieser soll gleichmäßig und zirka einen halben Millimeter dick sein. Größere Fasern sowie feiner Asbeststaub verschlechtern das Filter und sind daher zu vermeiden. Es ist zweckmäßig, während des Filtrierens des Asbestbreies den ent-



Fig. 4.



Fig. 3.

stehenden Filterboden durch wiederholtes schwaches Andrücken mit einem abgerundeten Glasstab festzustampfen.

Um ein gutes Asbestfiltermaterial zu bekommen, wird feiner, »chemisch reiner« Asbest in einer Achat- oder Porzellanschale mit etwas Wasser zu

unter einem Winkel von  $30^\circ$  oder weniger abzuschleifen und zu polieren. Dann rinnen die durch Luftbläschen unterbrochenen Flüssigkeitsfäden an die untere Spitze der Kapillare und tropfen dort langsam in das darunterstehende Bechergläschen oder Schälchen. Die oben konische Öffnung der Filterkapillare hat zirka 3 mm im Durchmesser, die Kapillare selbst 0.5 mm.



einem dünnen Brei verrieben, dann die Masse in einen schmalen, hohen Zylinder gegossen, Wasser bis oben hinzugefügt und durchgeschüttelt. Was sich innerhalb etwa einer halben Stunde nicht abgesetzt hat, wird abgegossen und der zurückbleibende Brei neuerdings mit Wasser versetzt, geschüttelt und dekantiert. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die über dem Asbest stehende Flüssigkeit nicht mehr milchig getrübt erscheint. Der so erhaltene Asbestbrei wird durch Wasserzusatz noch etwas dünner gemacht und kann jetzt zur Herstellung der Filter benützt werden, indem man ihn mittels eines Glasstabes tropfenweise ins Schälchen bringt. Er wird verschlossen aufbewahrt.

Der Draht des Schälchens wird, während dieses infolge der Pumpenwirkung an der Kapillare haftet, zu einem Henkel gebogen und das Schälchen nach Einstellen des Saugens und Aufheben jedes Minderdruckes mittels einer feinen Pinzette<sup>1</sup> vorsichtig abgehoben, auf einen horizontal befestigten Nernststift<sup>2</sup> gehängt und mittels eines rauschenden Bunsenbrenners 3 bis 5 Minuten heftig gegläht.

Hierauf kommt das Schälchen wieder auf die Filtrierkapillare, worauf längere Zeit, 3 bis 5 Minuten, je nach der Raschheit des Filtrierens, staubfreies Wasser durchfiltriert wird, wobei abermals mittels des abgerundeten Glasstabes der Boden sachte niedergedrückt werden kann.

Endlich wird das Filter auf einem horizontal eingespannten, rotglühenden Platinblech eine halbe Minute erhitzt und rasch in einen Exsikkator gebracht. Die Größe des Platinbleches muß so gewählt werden, daß eine Einwirkung der Flammengase nicht mehr zu befürchten ist.

Noch vorteilhafter kann die Erhitzung in einem kleinen Heraeus'schen elektrischen Muselofen geschehen. In diesem Falle kommt das Filterschälchen auf ein kleines, aus Blech zusammengebogenes Platingestell oder wird auf einem horizontal gestellten Nernststift aufgehängt. Um jede Verunreinigung von seiten des Ofenmaterials fernzuhalten, wird das Platingestell, beziehungsweise der Nernststift mit einem Platinblech überdacht.

<sup>1</sup> Es empfehlen sich solche mit zahnlosen Enden.

<sup>2</sup> An einem Platindraht würde der Henkel ankleben.

Das erhitzte Filtrierschälchen kühlt sich im Exsikkator rasch ab und wird nun auf der Nernst'schen Mikrowage<sup>1</sup> austariert.

Um zu erfahren, ob das Filter schon gebrauchsfertig ist, werden hierauf nochmals ungefähr 20 Tropfen Wasser hindurchfiltriert, aber nicht mehr mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe, sondern mittels eines Aspirators, welchen man mittels eines Dreiweghahnes einschalten kann. Die folgende Figur 5 zeigt die ganze Saugvorrichtung im Durchschnitte.

Erst nachdem der Filterboden wieder ganz frei liegt, wird durch Umstellung des Hahnes die Pumpe angesetzt und das Filter kurz trocken gesaugt; hierauf wird nochmals am Platinblech geglüht. Die Gewichtskonstanz tritt gewöhnlich schon nach dem zweiten Filtrieren ein. Hier muß auch bemerkt werden, daß nicht größere Mengen Flüssigkeit auf einmal aufgegossen werden dürfen, weil dadurch der Filterboden leicht aufgewühlt werden kann und das Filtrat trüb durchlaufen würde. Es ist am besten, den zweiten Tropfen dann folgen zu lassen, wenn der Filterboden von der Flüssigkeit nicht mehr vollständig bedeckt ist.

In manchen Fällen muß das Filterschälchen bedeckt gewogen werden. Dazu dient ein kleines, ebenfalls mittels eines Locheisens ausgestanztes Platinscheibchen von 8 mm im Durchmesser. Zum leichteren Anfassen mit der Pinzette wird ein kurzes, dünnes Drähtchen angeschweißt.

Das Gewicht des leeren Filterschälchens samt Deckel beträgt rund 0.02 g.<sup>2</sup>

Man kann auch das so vorbereitete Filter noch etwas vervollkommen, indem man auf den Asbestboden ein hineinpassendes, mit 50 bis 100 Löchern versehenes Scheibchen aus Platinfolie legt, welches sich beim Filtrieren fest anlegt; durch dieses Platinsieb wird verhütet, daß beim Hineintropfen von

---

<sup>1</sup> Die Empfindlichkeit der verwendeten Wage betrug 0.05 mg pro Teilstrich der 100 teiligen Skala. Statt dieser Mikrowage könnte man sich wohl auch einer sehr empfindlichen Kuhlmann'schen Wage bedienen.

<sup>2</sup> Sein Wert, das Gramm Platinfolie zu 7 Mark gerechnet, macht ungefähr 14 Pfennige aus.



Flüssigkeit der Asbestboden aufgerissen wird, auch verteilt sich der zu sammelnde Niederschlag gleichmäßiger. Das Platin-

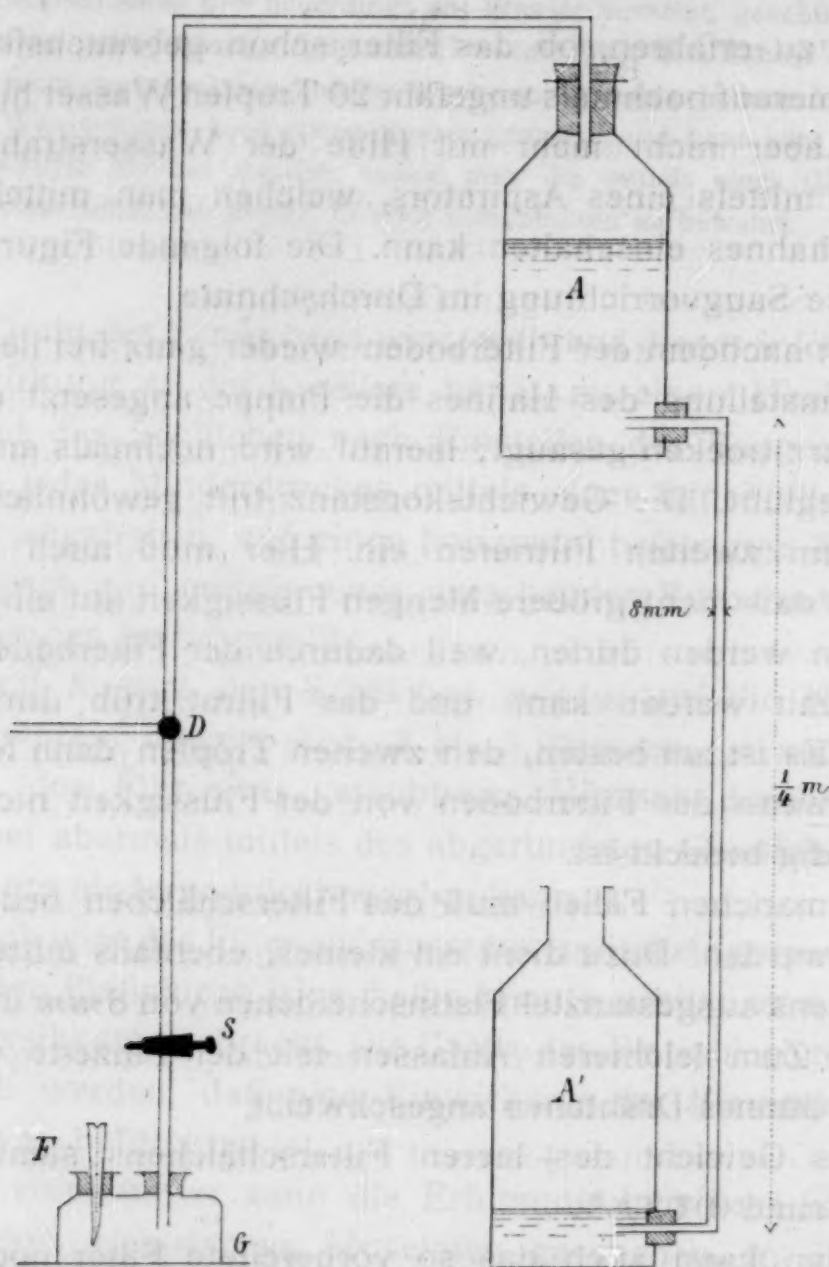


Fig. 5.

A, A' Aspiratorflaschen, je 1 l.

D Dreiweghahn.

S Hahn mit Schwanzbohrung.

F Filtrierkapillare.

G Glocke.

A wird durch entsprechende Stellung des Hahnes D gefüllt.

scheibchen vergrößert bei seinem geringen Gewicht, etwa 5 mg, das Gesamtgewicht des Filterschälchens nur unerheblich. Die damit gewonnenen Resultate bei der Bestimmung von Kupfer



als Oxyd sind in der am Schlusse angegebenen Tabelle angeführt.

Die fertigen Filterschälchen können ohne viel Umstände wiederholt verwendet werden. Hat man z. B. Chlorsilber am Filter, so kann dieses durch einige Tropfen Ammoniak in Lösung gebracht und das Schälchen nach dem Auswaschen, Glühen und Austarieren sogleich wieder verwendet werden. Bei Kalium- oder Ammonbestimmungen mittels Platinchlorid wird der filtrierte Niederschlag im Schälchen geglüht und dann gewaschen, worauf das Filter zu einer beliebigen anderen Filtration geeignet ist usw.

In vielen Fällen muß man den ganzen Filterboden mittels der Pinzette herausheben und neuerdings Asbestbrei durchs Schälchen filtrieren.

Das Filter hat weiters den Vorteil, daß die darauf gesammelten Niederschläge vor Reduktionswirkungen seitens des Filtermaterials sicher sind; andererseits können mit den Niederschlägen gleich am Filter verschiedene Operationen vorgenommen werden: so wird Antimonsulfid über rauchender Salpetersäure schon nach wenigen Minuten komplett oxydiert; es kann nach dem Glühen als Tetroxyd gewogen werden. Ebenso können andere Oxydations- und auch Reduktionswirkungen in wenigen Augenblicken durchgeführt werden.

Hat man es mit der Filtration von flußsäurehaltigen Flüssigkeiten zu tun, so wählt man an Stelle des Asbestes Platinmohr. In diesem Falle bringt man etwas Ammoniumplatinchlorid auf das Schälchen, erwärmt langsam bis zur Rotglut und wiederholt dies, bis der Boden vollständig mit Platinmohr bedeckt ist; auch hier ist es vorteilhaft, den Filterboden mit einem abgerundeten Glasstab zu ebnen. Im übrigen wird wie oben verfahren.

#### Das Filtrieren.

Das nach der vorstehend beschriebenen Art vorbereitete Filterschälchen wird auf die Filtrierkapillare so aufgelegt, daß die durch den verbrochenen Rand der Öffnung beim Saugen entstandene kleine Einsenkung (Fig. 4,  $x$ ) wieder in ihre alte Stellung, das ist in den verbrochenen Rand hinein zu liegen kommt. Zuerst wird kurze Zeit stark angesaugt und der Henkel

zur Seite gebogen. Hierauf wird durch den Dreiweghahn der Aspirator in Tätigkeit gesetzt und mit der Filtration der Probe begonnen. Das Filtrat gelangt durch die Filtrierkapillare in ein kleines Schälchen oder Bechergläschen und kann gegebenenfalls weiter untersucht werden.

Die letzten Reste des Niederschlages werden in der üblichen Weise, d. h. mittels eines dünnen Glasstäbchens entfernt, das am Ende eine Gummikappe trägt. Oft ist ein Federfährnchen besser brauchbar. Es hat sich überdies gezeigt, daß in vielen Fällen die Genauigkeit weniger leidet, wenn minimale Spuren des Niederschlages im Fällungsgefäß verbleiben, als wenn man durch Anwendung von zuviel Flüssigkeit größere Niederschlagsmengen in Lösung bringt. So löst bekanntlich  $1\text{ cm}^3$  Wasser etwa  $0.0025\text{ mg}$  Bariumsulfat, also eine Menge, die bei unseren Methoden schon in Betracht kommt. Sehr oft kann man den Niederschlag auch ohne Glasstab durch einfaches Schiefhalten des Fällungsgefäßes und gleichzeitiges Hineinspritzen eines dünnen Wasserstrahles in das Filterschälchen bringen.

Nach dem Waschen des Niederschlages, das größtenteils schon während des Filtrierens geschehen ist, wird das Filter durch kurzes Ansaugen mit der Pumpe äußerlich trocken gesaugt, der Henkel zurecht gebogen, dann nach Einstellung des Atmosphärendruckes (S, Fig. 5) abgehoben und je nach der Natur des Niederschlages weiter behandelt.

Das Trocknen bei bestimmten Temperaturen geschieht in einer 8 bis 10 cm langen Eprouvete von 2 bis 3 cm Durchmesser, welche mittels eines Korkes verschlossen ist, der mit zwei Bohrungen versehen ist; durch die eine führt ein Thermometer, an dessen Ende ein Platinhäkchen zum Aufhängen des Schälchens befestigt ist; die andere seitliche Bohrung dient zum Einführen eines Gaseinleitungsrohres für den Fall, wenn z. B. in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet werden soll. Die Eprouvete selbst befindet sich in einem passenden (Schwefelsäure-, Luft-) Bad.

Der Zeitaufwand ist bei dieser neuen Filtrationsmethode ein etwas größerer als bei den früher mitgeteilten Versuchen (l. c.) mit den Papierfiltern, dafür ist aber auch die Sicherheit und Bequemlichkeit des Arbeitens eine größere.



In der nun folgenden Tabelle sind die bisher ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt.

Ausgangssubstanz, Gewicht 1 bis 3 mg	Art der Bestimmung	Wägungs- form	Resultate in Prozenten		Unterschied
			berechnet	gefunden	
Brechweinsteinlösung	Fällung mit $\text{H}_2\text{S}$ -Gas, Erkaltung im $\text{CO}_2$ - Strome, Trocknung des Sulfids im Luft- oder $\text{CO}_2$ -Bade bei $240^\circ$ — oder Verwand- lung in $\text{Sb}_2\text{O}_4$ durch Verweilen von $\text{Sb}_2\text{S}_3$ in einer $\text{HNO}_3$ -Atmosphäre und Glühen des Schälchens	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	0.170	0.169	-0.001
		„		0.168	-0.002
		$\text{Sb}_2\text{O}_4$		0.169	-0.001
		„		0.169	-0.001
		$\text{Sb}_2\text{S}_3$		0.171	+0.001
Arsenige Säure	Fällung wie beim Antimon. Niederschlag bei $100^\circ$ getrocknet	$\text{As}_2\text{S}_3$	100	99.5	-0.5
				99.2	-0.8
				99.1	-0.9
				99.6	-0.4
				99.4	-0.6
Zinnchloridlösung	Fällung der neutralisierten Lösung mit Ammonnitrat, nach längerem Stehen filtriert, allmählich bis zur Rotglut erhitzt und etwa 20 Minuten bei dieser Temperatur erhalten	$\text{SnO}_2$	makro- chemisch er- mittelter Gehalt 0.530	0.539	+0.009
				0.526	-0.004
				0.530	—
				0.535	+0.005
				0.533	+0.003
				0.530	—



Ausgangssubstanz, Gewicht 1 bis 3 mg	Art der Bestimmung	Wägungs- form	Resultate in Prozenten		Unterschied
			berechnet	gefunden	
Lösung von Eisenchlorid+Kochsalz	Fällen mit Ammoniak, Waschen und Glühen des Niederschlages am Platinblech	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.345	0.347 0.346 0.349 0.348	+0.002 +0.001 +0.004 +0.003
Kaliumsulfatlösung (mit Kochsalz verunreinigt)	Fällung nach dem Versetzen mit Alkohol und Äther mit konzentrierter Platinchlor- wasserstoffsäure, Waschen mit Äther- Alkohol-Salzsäuregemisch und Trocknen bei 100° (Rose II, p. 11)	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	0.160	0.158 0.160 0.162 0.163 0.158	-0.002 — +0.002 +0.003 -0.002
Silberdraht (die Lösung wurde durch Kupfernitrat verunreinigt)	Fällung mit verdünnter Salzsäure, nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert und bei 110 bis 120° in der Eprouvette getrocknet	$\text{AgCl}$	100	99.8 99.6 99.5 99.6	-0.2 -0.4 -0.5 -0.4
»Chemisch reines« Kupfer (elektrolytisch gewonnen)	Fällung der heißen Lösung mit Kalilauge, Waschen und Glühen des Niederschlages bis zur Gewichtskonstanz	$\text{CuO}$	100	100.3 100.1 99.7 99.6 99.8	+0.3 +0.1 -0.3 -0.4 -0.2

## Revision des Atomgewichtes des Calciums.

### II. Analyse des Calciumchlorids<sup>1</sup>

von

**Theodore William Richards und Otto Hönigschmid.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard Universität in Cambridge, U. S. A.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1910.)

In einer früheren Abhandlung, die gleichfalls der Revision des Atomgewichtes des Calciums gewidmet war, berichteten wir über die Durchführung und die Resultate der quantitativen Analyse des Calciumbromids. Diese machten es wahrscheinlich, daß das Atomgewicht des Calciums etwas niedriger sei als der internationale Wert  $40.09$ , nämlich ungefähr  $40.07$ . Zwei Reihen von je sechs Analysen, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt, hatten jede als Mittelwert diese Zahl ergeben.

Eine analoge Untersuchung eines zweiten Calciumsalzes mußte, wenn zu dem gleichen Werte führend, als eine wesentliche Stütze unserer Zahl gelten. Sollte sie jedoch abweichende Resultate ergeben, so war zu erwarten, daß es gelingen würde, etwa vorhandenen konstanten Fehlern, welche imstande waren, die Resultate einer der beiden Untersuchungen zu fälschen, auf die Spur zu kommen. Unter den in Betracht kommenden Calciumsalzen erschien am geeignetsten das Chlorid, dessen Analyse der eine von uns schon vor Jahren durch Ermittlung des Verhältnisses Calciumchlorid zu Silberchlorid begonnen hatte.

Wir bestimmten zunächst das Verhältnis von Calciumchlorid zu Silber durch gravimetrische Titration einer Lösung des reinen geschmolzenen Calciumsalzes mit Silberlösung von bekanntem

<sup>1</sup> Auch bei dieser Untersuchung hat uns die Carnegie-Institution in freigebigster Weise unterstützt.

Gehalt, eine Methode, die namentlich bei Chloridanalysen etwas zuverlässiger ist und zu genaueren Resultaten führt als die auf Wägung des gefällten Silberchlorids beruhende Methode. Eine Serie von sieben Titrationen des Chlorids ergab Resultate, welche in befriedigender Weise die bei der Bromidanalyse erhaltenen bestätigen.

Wie wohl stets bei den in Harvard ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen, soweit es sich um die Untersuchung von Halogeniden handelt, diese nach den beiden bekannten Methoden durchgeführt wird, so mußten wir uns diesmal doch nur mit einer einwandfreien Serie von Titrationen begnügen, da das Ende des Schuljahres und die damit verbundene Abreise des einen von uns unserer Arbeit ein Ziel setzte.

### Wägungen und Vakuumkorrekturen.

Die Wägungen geschahen mit derselben Wage und in gleicher Weise, wie schon gelegentlich der Bromidanalyse besprochen wurde.

Zur Bestimmung der Vakuumkorrektur des Calciumchlorids wurde das spezifische Gewicht desselben mit Hilfe des von Baxter angegebenen Pyknometers bestimmt und bei 25° C. zu 2·152 gefunden.

Da das spezifische Gewicht der vergoldeten Messinggewichte 8·3 betrug, so ergaben sich folgende Vakuumkorrekturen:

	Dichte	Vakuumkorrektur für 1 g
Silber . . . . .	10·49	—0·000030
Silberchlorid . . . . .	5·56	+0·000071
Calciumchlorid . . . . .	2·15	+0·000415

### Darstellung der Materialien.

Als Ausgangsmaterial dienten zwei verschiedene Proben von Calciumcarbonat, die uns von der Bromiddarstellung übriggeblieben waren. Der leichteren Übersicht halber sei die Geschichte beider Proben kurz wiederholt.



Calciumcarbonat I wurde aus Nitrat gewonnen, das durch Auflösen von Marmor in reinster Salpetersäure dargestellt und zehnmal umkrystallisiert worden war. Fünf dieser Krystallisationen wurden in Porzellan und die letzten fünf in Platin vorgenommen, wobei jedesmal die Mutterlauge mittels der Zentrifuge energisch abgeschleudert wurde. Im Marmor vorhandenes Eisen und Magnesia waren vor der ersten Krystallisation mittels Calciumoxyd ausgefällt worden. Die Lösung des reinen Nitrats wurde schließlich mit frisch destilliertem Ammoniumcarbonat gefällt.

Calciumcarbonat II war in folgender Weise gewonnen worden: Ein reines Calciumcarbonat aus den Vorräten des Laboratoriums, hergestellt aus zweimal umkrystallisiertem, eisen- und magnesiafreiem Calciumnitrat, wurde nochmals in reinster Salpetersäure gelöst, das Nitrat viermal aus Platin unter Verwendung der Platinzentrifuge umkrystallisiert, in Wasser gelöst und mit frisch destilliertem Ammoniumcarbonat gefällt.

Zur Darstellung des Chlorids wurde das Calciumcarbonat in gereinigter Salzsäure gelöst. Reine Salzsäure des Handels wurde zunächst wiederholt mit kleinen Mengen Permanganat gekocht und sodann zweimal unter Zuhilfenahme eines Quarkühlers in einen Kolben aus gleichem Material destilliert. Vor der Auflösung wurde das Calciumcarbonat in einer Platinschale auf elektrischem Wege genügend hoch erhitzt, um es von Wasser und anhaftendem Ammoniumnitrat zu befreien. Die Chloridlösung wurde zur Konzentration eingedampft, das Chlorid dreimal krystallisiert und jedesmal mit Hilfe der Platinzentrifuge von Mutterlauge vollständig befreit.

So wurden zwei Proben von Calciumchlorid erhalten, die im folgenden, entsprechend dem Carbonat, das zu ihrer Darstellung diente, als Chlorid I und II bezeichnet werden.

Die Mutterlaugen von diesen beiden Chloriden wurden gesammelt, konzentriert und das erhaltene Salz viermal krystallisiert. Dieses stellt also ein Gemisch der beiden Chloride dar und diente als Chlorid III für mehrere Analysen.

Die Entwässerung des krystallisierten Chlorids ging schneller vor sich als die des Bromids. Ein vierzehntägiges Stehen im Hempel'schen Exsikkator genügte, um es so weit

verwittern zu lassen, daß es gefahrlos für Schmelzversuche verwendet werden konnte. Es hat dann schon so viel Wasser verloren, daß es auf 200 bis 300° erhitzt werden konnte, ohne zu verspritzen. Bei dieser Temperatur findet nahezu vollständige Entwässerung statt.

### Schmelzen des Calciumchlorids.

Zur Schmelzung des Chlorids diente ein Apparat, der ähnlich konstruiert war wie derjenige für den gleichen Zweck bei der Bromidanalyse angewandte. Er gestattete, das Produkt in einem Strome von trockener Luft, Stickstoff oder reinem Chlorwasserstoff zu erhitzen. Die Trocknungsapparate für Luft und Stickstoff wurden schon in der ersten Mitteilung beschrieben und es erübrigt nur, ein paar Worte über den Chlorwasserstoffapparat zu sagen. Erzeugt wurde das Gas aus konzentrierter reiner Salzsäure, in welche konzentrierte Schwefelsäure zutropfen gelassen wurde. Aus dem als Generator dienenden Rundkolben, der mit eingeschliffenem Glasstopfen versehen war, gelangte es in den Trockenapparat, bestehend aus fünf mit kleinen Glaskugeln gefüllten Türmen. Diese wurden bis zu einem Drittel Höhe mit ausgekochter konzentrierter Schwefelsäure beschickt, so daß das Gas unter beträchtlichem Drucke durch das Trockensystem hindurchgepreßt wurde und die Möglichkeit einer ausreichenden Trocknung geboten war. Alle Teile des Apparates waren selbstverständlich aneinander geschmolzen und jede Kautschukverbindung vermieden.

Die eigentliche Schmelzung wurde in dem in Harvard üblichen Einfüllapparat ausgeführt, dessen Schmelzrohr natürlich wieder aus Quarz bestand und elektrisch geheizt wurde. Das im Exsikkator vorgetrocknete Chlorid wurde in einem gewogenen Platinschiffchen in das Quarzrohr gebracht und während ungefähr einer Stunde erhitzt, wobei die Temperatur langsam auf zirka 400° gesteigert wurde. Diese Zeit reicht aus, um den Apparat vollständig mit Stickstoff zu füllen und andererseits ist auch die Temperatur zur nahezu vollständigen Entwässerung des Salzes ausreichend. Sodann wurde durch

Drehen des Dreiweghahnes der Füllapparat mit dem Chlorwasserstoffgenerator verbunden und sobald aller Stickstoff verdrängt war, d. h. das austretende Gas in einer vorgelegten Waschflasche vollständig absorbiert wurde, konnte nunmehr die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Chlorids gesteigert werden. Nachdem dieses geschmolzen war, wurde noch zirka 15 Minuten weiter erhitzt, hierauf der Chlorwasserstoff abgestellt und Stickstoff eingeleitet, wobei aber das Chlorid so lange im Schmelzfluß erhalten wurde, bis der größte Teil des Chlorwasserstoffs verdrängt war. Erst dann wurde die elektrische Heizung abgestellt und das Produkt möglichst rasch im Stickstoff abkühlen gelassen.

Während des Abkühlens wurde eine auffallende Erscheinung beobachtet. Das im Moment des Festwerdens ganz glasig durchsichtige Produkt zeigte bald einzelne weiße Flecken, die sich allmählich, oft über die ganze Oberfläche ausbreiteten. Diese Flecke waren dadurch hervorgerufen, daß das glasig erstarrte Chlorid bei tieferer Temperatur in kleine Kryställchen zerfiel, welcher Zerfall manchmal direkt explosionsartig erfolgte, so daß Substanzpartikel aus dem Schiffchen herausgeschleudert wurden. Es hatte den Anschein, als ob man es hier mit einem Umwandlungsvorgang zu tun hätte, der an eine bestimmte Temperatur gebunden ist, und deshalb versuchten wir, möglichst rasch abzukühlen, um schnell über den Umwandlungspunkt hinwegzukommen. Der gewünschte Erfolg blieb jedoch aus. Hingegen konnte der Zerfall des Schmelzproduktes hintangehalten werden, wenn es durch längere Zeit im Stickstoffstrom geschmolzen erhalten wurde. Dies deutet darauf hin, daß offenbar Chlorwasserstoff von dem geschmolzenen Chlorid gelöst und beim Abkühlen wieder abgegeben wird, eine Erscheinung, die dem Spratzen des Silbers an die Seite zu stellen wäre. Jedenfalls ist der Zerfall von erheblicher Volumvergrößerung begleitet, was schon daran zu sehen ist, daß in einem Falle, in welchem ein dünnwandiges Platinschiffchen Verwendung fand, dieses so weit aufgetrieben wurde, daß es nicht mehr ohne Gewaltanwendung in das Wägegglas zurückgebracht werden konnte, was natürlich den Verlust des Versuches zur Folge hatte.



Nachdem das geschmolzene Chlorid vollständig abgekühlt und der Apparat wieder mit trockener Luft gefüllt war, wurde das Schiffchen in das Wägegias zurückgebracht und im Exsikkator mindestens 6 Stunden in der Nähe der Wage stehen gelassen. Erst dann wurde in gewöhnlicher Weise die Wägung durch Substitution vorgenommen.

Das Platinschiffchen wird von dem geschmolzenen Calciumchlorid stärker angegriffen als vom Bromid, doch betrugen die Gewichtsverluste des Schiffchens nie mehr als 0.00014, was bei den Titrationsmethoden weiter keine Rolle spielt.

Das gewogene Chlorid wurde nun in einen 3 l fassenden Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen gebracht und in zirka 100  $\text{cm}^3$  reinsten Wassers gelöst. Da uns schon die Untersuchung des Bromids gelehrt hatte, daß beim Schmelzen desselben nur in seltenen Fällen ein vollkommen neutrales Produkt erhalten werde, so war dies auch beim Chlorid nicht anders zu erwarten und wir nahmen hierauf gleich vom Anfang an Bedacht und titrierten die konzentrierten Lösungen mit  $\frac{1}{100}$  normaler Salpetersäure, respektive Kalilauge unter Anwendung von Methylrot als Indikator. Auch diesmal waren die Abweichungen der Chloridlösungen von der Neutralität so gering, daß sie nur durch Vergleich mit einer Standardlösung sichergestellt werden konnten. Zur Herstellung der letzteren krystallisierten wir zunächst ziemlich reines Calciumchlorid einmal unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure und sodann weitere viermal aus reinem Wasser um, wodurch mit Sicherheit alle Spuren von freier Säure entfernt worden waren, da natürlich stets die Krystalle energisch zentrifugiert wurden. Von diesem krystallwasserhaltigen Chlorid wurde eine dem Gewichte des Analysenpräparates entsprechende Menge abgewogen, in dem gleichen Volumen Wasser gelöst und beide Lösungen nach Zusatz der gleichen Menge der Indikatorlösung miteinander verglichen. In den meisten Fällen erschien die Lösung des geschmolzenen Chlorids gegenüber dem Standard sauer und nur wenn das Produkt längere Zeit im Stickstoffstrom im Schmelzfluß erhalten worden war, trat alkalische Reaktion auf. Ob man es da mit einer Oxydation durch Spuren von Sauerstoff, die im Stickstoff enthalten sein konnten, oder mit einer Reduk-

tion zum Subchlorid zu tun hat, bleibe dahingestellt. Da wir uns aber wegen Anbringung der Korrektur für eine der beiden Anschauungen entscheiden mußten, so nahmen wir den wahrscheinlicheren Fall an, nämlich daß die alkalische Reaktion durch teilweise Oxydation, d. h. durch Anwesenheit von freiem Calciumoxyd in dem geschmolzenen Chlorid verursacht werde. Demnach wurde in diesem Falle von dem Gewichte des Chlorids die dem Titrationsergebnis entsprechende Menge Calciumoxyd abgezogen und der Rest war dann reines Chlorid, welches allein bei der Titration mit Silber in Reaktion trat. Erschien die Lösung hingegen sauer, so enthielt das Chlorid sicherlich freie Chlorwasserstoffsäure gelöst und da diese mit dem Silber reagierte, mußte für den Fehlbetrag an Calcium die Korrektur durch Addition desselben angebracht werden.

Im folgenden seien die bei den weiter unten beschriebenen Analysen vorgenommenen Korrekturen angeführt:

Analyse VI, sauer, verbraucht  $0.1 \text{ cm}^3 \frac{1}{100}$  normaler KOH, entsprechend  $+0.00002 \text{ g Ca}$ .

Analyse VII, sauer, verbraucht  $0.3 \text{ cm}^3 \frac{1}{100}$  normaler KOH, entsprechend  $+0.00006 \text{ g Ca}$ .

Analyse VIII, neutral.

Analyse IX, sauer, verbraucht  $0.2 \text{ cm}^3 \frac{1}{100}$  normaler KOH, entsprechend  $+0.00004 \text{ g Ca}$ .

Analyse X, neutral.

Analyse XI, neutral.

Analyse XII, alkalisch, verbraucht  $0.7 \text{ cm}^3 \frac{1}{100}$  normaler  $\text{HNO}_3$ , entsprechend  $-0.0002 \text{ g CaO}$ .

Für die Analyse XII war das Chlorid zirka eine halbe Stunde im Stickstoffstrom im Schmelzfluß erhalten worden und blieb auch beim Abkühlen vollkommen glasig durchsichtig.

## Das Verhältnis von Calciumchlorid zu Silber.

### Silber.

Für diese Versuche waren drei verschiedene Proben von Silber verwendet worden.

Probe A. Reines käufliches Silbernitrat wurde fünfmal aus Wasser und Salpetersäure in Platinschalen umkrystallisiert

und jedesmal mittels der Zentrifuge in Platintrichtern getrocknet. Das Metall wurde dann durch Ammoniumformiat gefällt, das aus frisch destilliertem Ammoniak und Ameisensäure bereitet worden war. Nach sorgfältigem Waschen wurde es in Kalkschiffchen im Wasserstoffstrome geschmolzen, die Reguli mit Salpetersäure geätzt, gewaschen und bei 300° getrocknet. Dieses selbe Silber war auch für die Bromiduntersuchung verwandt worden.

Probe *B* war in ähnlicher Weise wie Probe *A* von Richards und Willard<sup>1</sup> dargestellt worden und hatte zur Bestimmung des Atomgewichtes des Lithiums Verwendung gefunden.

Probe *C* wurde von Dr. C. Moore dargestellt. Silberrückstände, bestehend aus den Halogeniden des Silbers, wurden mit Zink reduziert, das Metall gewaschen, in Salpetersäure gelöst und als Chlorid wieder gefällt. Letzteres wurde in Ammoniak gelöst, nochmals mit Salpetersäure gefällt und nach gründlichem Waschen mit Zuckerlösung reduziert. Das erhaltene Metall wurde nun auf Kalkblöcken mittels des Gebläses geschmolzen und die ziemlich großen Reguli mit Salpetersäure geätzt und als Anoden eines schwachen galvanischen Stromes in eine verdünnte Silbernitratlösung gehängt. Als Kathode diente ein reiner Silberdraht, auf dem sich das Silber in Form schöner Krystalle abschied. Diese wurden sorgfältig gewaschen und im Wasserstoffstrom in Kalkschiffchen geschmolzen. Die so erhaltenen Silberreguli von verschiedener Größe wurden geätzt und im Vakuum bei 500° getrocknet.

Für die einzelnen Analysen wurde das Silber durch Substitution mit den geeichten Gewichten direkt auf der Wagschale abgewogen.

### Fällung und Titration.

Die abgewogene Silbermenge wurde in üblicher Weise in den mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Erlenmeyerkolben in reinster Salpetersäure gelöst und die Lösung nach Verjagung der nitrosen Dämpfe auf 1 l gebracht. Auch die Chloridlösung

---

<sup>1</sup> Richards und Willard: Z. anorg. Ch. 32, 4 (1910).



wurde nach der Neutralisationsprobe auf 1 l verdünnt. Sodann wurde im Dunkelzimmer die Fällung durch partiweisen Zusatz von Silberlösung vorgenommen, der Fällungskolben verschlossen und nach kurzem Schütteln, welches nur innige Mischung der beiden Lösungen zum Zwecke hatte, über Nacht ruhig stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde energisch etwa 15 Minuten lang geschüttelt und sodann der Kolben in einen mit Eis gefüllten Thermostaten gebracht. Durch Abkühlung der Lösung wird die Löslichkeit des Silberchlorids in Wasser ganz bedeutend erniedrigt und dadurch die Genauigkeit der nephelometrischen Bestimmung sehr erhöht. Dies wurde schon gelegentlich der Untersuchung des Lithiumchlorids von Richards und Willard<sup>1</sup> erkannt, in deren diesbezüglicher Mitteilung auch alle näheren Details über diese Frage zu finden sind.

In dem Kühlapparate blieb die Chloridlösung unter wiederholtem Schütteln 24 Stunden stehen. Erst dann wurde die erste nephelometrische Probe angestellt. Die weitere Titration wurde dann in gleicher Weise, wie bei der Bromiduntersuchung beschrieben, durchgeführt.

Sieben Titrationsen gaben die folgenden Resultate:

Nummer der Analyse	Probe von		Gewicht des		Verhältnis von $\text{CaCl}_2$ : Ag	Atomgewicht des Ca für Ag 107.88
	$\text{CaCl}_2$	Ag	$\text{CaCl}_2$ im Vakuum	Ag im Vakuum		
VI	I	A	4.60350	8.94908	0.514410	40.075
VII	II	B	4.82401	9.37780	0.514407	40.074
VIII	II	C	4.81846	9.36688	0.514415	40.076
IX	II	C	5.29799	10.29911	0.514412	40.076
X	III	C	5.40550	10.50832	0.514402	40.073
XI	III	C	5.24539	10.19715	0.514398	40.073
XII	III	C	5.34110	10.38328	0.514394	40.072
			35.53595	69.08162	0.514405	40.074

<sup>1</sup> L. c.

Diese Analysen führen zu der Zahl  $40.074$  für das Atomgewicht des Calciums unter der Voraussetzung, daß das Atomgewicht des Silbers  $107.88$  und das Atomgewicht des Chlors  $35.457$  angenommen wird. Die maximalen Abweichungen vom Mittel betragen  $0.002$  im Atomgewichte des Calciums, was 1 Teil auf 55000 Teile Calciumchlorid entspricht. Dies ist für Atomgewichtsbestimmungen ein vollkommen befriedigender Grad von Genauigkeit.

Drei verschiedene Proben von Calciumchlorid und ebenso drei Proben von Silber verschiedener Provenienz gaben praktisch identische Werte für das gesuchte Atomgewicht, was aus obiger Tabelle leicht ersichtlich ist.

### Zusammenfassung.

Als wichtigste Ergebnisse vorliegender Untersuchung sind die folgenden anzuführen. Es wurde aus zwei verschiedenen Proben reinsten Calciumcarbonats durch Auflösen in gereinigter Salzsäure Chlorid hergestellt. Beide Chloridpräparate, respektive noch ein drittes, welches ein Gemisch der erstgenannten darstellte, gaben bei der Analyse gut übereinstimmende Resultate, was die Reinheit des Analysenmaterials beweist. Die Analysen wurden nach der gravimetrischen Titrationsmethode ausgeführt, wobei  $35.53595$  g  $\text{CaCl}_2$  genau  $69.08162$  g Ag fällten, woraus der Atomgewichtswert  $40.074$  folgt.

### Atomgewicht des Calciums.

Die vorhergehende Mitteilung über die Untersuchung des Calciumbromids und die vorliegende enthalten drei mit moderner Genauigkeit bestimmte Verhältnisse, die zusammen das Atomgewicht des Calciums sicher festlegen.

Es wurden folgende Werte erhalten:

Aus dem Verhältnis $\text{CaBr}_2 : \text{Ag}$ .....	$40.070$
» » » $\text{CaBr}_2 : \text{AgBr}$ .....	$40.070$
» » » $\text{CaCl}_2 : \text{Ag}$ .....	$40.074$
Mittelwert für das Atomgewicht des Calciums .....	$40.071$

Wahrscheinlich sind die Resultate der letzten der mitgeteilten drei Analysenserien die genauesten, weil bei ihrer

Ausführung uns die in der früheren Untersuchung erworbene Übung und die gemachten Erfahrungen zu statten kamen. Eine Stütze für diese Annahme findet sich in den respektiven »wahrscheinlichen Fehlern« der Mittelwerte. Der »wahrscheinliche Fehler« der Chloridserie ist nur  $\pm 0.0004$  anstatt  $\pm 0.0007$  wie im Falle des Bromids. Die ältere Harvarduntersuchung gab vor 15 Jahren ein etwas höheres Resultat 40.085 mit einem noch größeren »wahrscheinlichen Fehler« ( $\pm 0.0011$ ). Einige Fehler, die Stas unterlaufen und zu damaliger Zeit noch nicht entdeckt waren, haben gewiß das letzte Resultat bis zu einem gewissen Grade beeinflußt. Möglicherweise ist ein Mittelwert aller vier Resultate, nämlich 40.075 der Wahrheit näher als irgendeiner von ihnen separat genommen. In jedem Falle ist die Differenz zwischen dieser Zahl und dem Mittelwert der drei neuen Zahlen so gering, daß sie derzeit vernachlässigt werden kann.

Wird Silber zu 107.871 angenommen, so sinkt das Atomgewicht nur um 0.003, indem es den Wert 40.068 oder 40.072 annimmt, je nachdem die älteren Resultate bei der Berechnung berücksichtigt werden oder nicht.

Demnach ergibt sich als wahrscheinlichstes Atomgewicht des Calciums der Wert 40.075, wenn Silber gleich 107.88 angenommen wird.





# Photochemische Synthese der Kohlenhydrate aus Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff in Anwesenheit von Kaliumhydroxyd, in Abwesenheit von Chlorophyll

von

**Julius Stoklasa und Wenzel Zdobnický.**

Aus der Chemisch-physiologischen Versuchsstation an der k. k. böhmischen technischen Hochschule in Prag.

(Mit 2 Tafeln.)

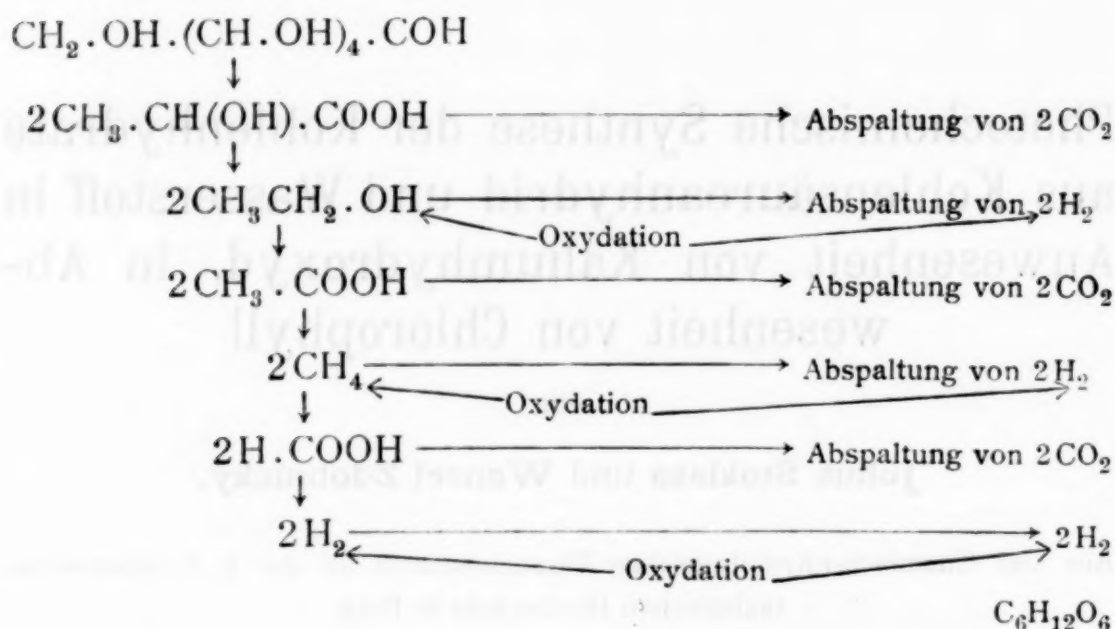
(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1910.)

Schon längere Zeit tragen wir uns mit der Idee, das Problem zu lösen, wie eigentlich die Synthese der Kohlenhydrate in der lebenden Zelle der autotrophen Pflanzen vor sich geht. Wir haben schon im Jahre 1906 und 1907 in unseren Arbeiten<sup>1</sup> darauf hingewiesen, daß dem von uns mit voller Gewißheit konstatierten Wasserstoff, welcher bei der Degradation der Kohlenhydrate, und zwar durch die Wirkung der aus dem Pflanzenorganismus von uns isolierten glukolytischen Enzyme als Endprodukt entsteht, in der lebenden chlorophyllhaltigen Zelle eine bedeutungsvolle Funktion bei der Assimilation des Kohlendioxyds zugewiesen ist. Wir lassen hier im nachstehenden auf Grund unserer Studien ein hypothetisches

---

<sup>1</sup> J. Stoklasa, Fermentation lactique et alcoolique dans les tissus des plantes. Enzymes qui provoquent cette fermentation. Vortrag, gehalten auf dem VI. Internationalen Chemikerkongreß in Rom 1906. — J. Stoklasa unter Mitwirkung von Adolf Ernest und Karl Chocenský, Über die glykolytischen Enzyme im Pflanzenorganismus, Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. 50, Heft 4 und 5 (1907).

Schema des Abbaues der Glukose, verursacht durch glukolytische Enzyme, folgen:



Wir haben unter den in dem obigen hypothetischen Schema angeführten Abbauprodukten alle mit Bestimmtheit — bis auf das Methan, dessen Nachweis uns bis jetzt nicht gelungen ist — konstatiert. Heute herrscht bereits kein Zweifel mehr darüber, daß in sämtlichen Zellen, namentlich in den chlorophyllhaltigen Zellen der einzelnen Pflanzenorgane, die von uns isolierten glukolytischen Enzyme vorhanden sind.<sup>1</sup>

Von großem Interesse ist, daß Henri Bierry, Viktor Henri und Albert Ranc<sup>2</sup> durch die Wirkung der ultravioletten Strahlen auf die *d*-Fructose einen tiefen Abbau bis zur Bildung von Formaldehyd und Kohlenoxyd beobachtet hatten. Dasselbe konstatierten bei dem Abbau der Glukose Daniel Berthelot und Henri Gaudechon.<sup>3</sup> Diese Forscher fanden bei dem Abbau

<sup>1</sup> Siehe Hans Euler, Allgemeine Chemie der Enzyme. Wiesbaden 1910. Karl Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig 1909. W. Palladin und S. Kostytschew, Biochemische Zeitschrift. Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft. Zeitschrift für physiologische Chemie, 1906 bis 1910.

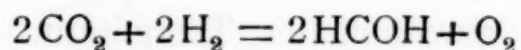
<sup>2</sup> Henri Bierry, Viktor Henri und Albert Ranc, Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Tome 151, No 4, Paris 1910.

<sup>3</sup> Daniel Berthelot und Henri Gaudechon, Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Tome 151, No 5, Paris 1910.



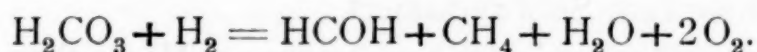
der Monosaccharide und Disaccharide Kohlendioxyd, Methan und Wasserstoff.

Wir haben schon damals die Möglichkeit der Bildung von Formaldehyd durch Reduktion des Kohlendioxyds nach der Formel:



in Aussicht gestellt.

Man könnte sich auch die Zersetzung der Kohlensäure unter Einwirkung der Sonnenstrahlen nach folgender Gleichung vorstellen:



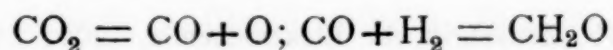
Unsere Hypothese, daß das Kohlendioxyd durch Wasserstoff in statu nascendi unter Einwirkung der Sonnenstrahlen in der chlorophyllhaltigen Zelle zu Formaldehyd reduziert wird, hat sich bewahrheitet, doch muß nebstdem noch in der chlorophyllhaltigen Zelle die von Baeyer beobachtete Reaktion, die durch folgende Gleichung versinnlicht wird,



stattgefunden haben.

Im Jahre 1860 hat Berthelot die Vermutung ausgesprochen, daß in der chlorophyllhaltigen Zelle das Kohlenoxyd als Kohlenstoffquelle für die Bildung der organischen Substanzen angesehen werden kann. Durch die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Wasserstoff soll Formaldehyd entstehen. Infolge der weiteren Kondensation bildet dann nach Berthelot's Anschauung die Formaldehydgruppe Zucker.

Baeyer, welcher sich der Ansicht Berthelot's anschloß, behauptete im Jahre 1870, daß unter dem Einfluß des Sonnenlichtes sich das Kohlensäureanhydrid in Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzen kann. Das gebildete Kohlenoxyd soll mit Wasser zusammentreten und unter abermaligem Sauerstoffaustritt Formaldehyd nach der Gleichung:



bilden.

Schon im Jahre 1895 hat Ad. Lieben<sup>1</sup> interessante Versuche angestellt über die Reduktion der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur. Lieben gelangte zu nachstehenden Resultaten:

»1. In Wasser gelöste Kohlensäure wird durch naszierenden Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht reduziert.

2. Bicarbonate von Alkali- oder alkalischen Erdmetallen (nicht von Magnesium), besonders wenn sie in Entstehung begriffen, d. h. die Bedingungen zu ihrer Bildung gegeben sind, werden durch naszierenden Wasserstoff leicht, und zwar immer zu Ameisensaurem Salz reduziert.

3. Jedesmal, wenn in den beschriebenen Versuchen überhaupt Ameisensäure sich gebildet hat, ist ihre Bildung nach 2. erfolgt.

4. Das Licht spielt bei den hier behandelten Reduktionen keinerlei Rolle.

5. Das einzige Reduktionsprodukt ist Ameisensäure.«

Wie bekannt, sind stille Entladungen eine in physikalischer Hinsicht komplizierte Erscheinung, bei welcher unter anderen ultraviolette Strahlen entstehen.

Walter Löb hat gefunden, daß sich durch den Einfluß solcher Entladungen auf Kohlensäure ganz minimale Quantitäten von Kohlenoxyd, Sauerstoff, Hydroperoxyd und Ameisensäure bilden.

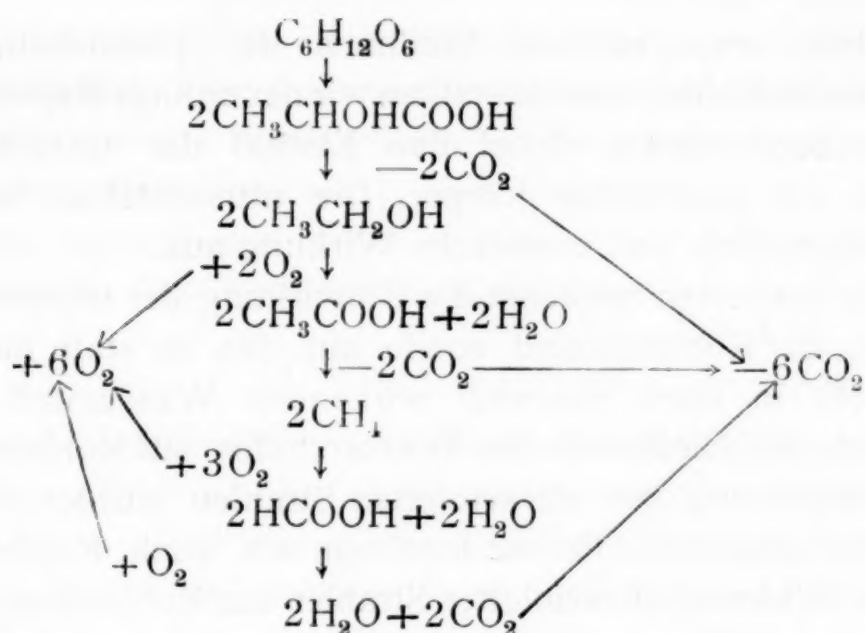
Schon früher als Löb zeigten Losanitsch und Jovitschitsch (Belgrad), daß sich durch dunkle elektrische Entladungen aus Kohlensäure und Wasser Sauerstoff und Ameisensäure bilden.<sup>2</sup>

Walter Löb<sup>3</sup> hat unser hypothetisches Schema des Glukoseabbaues durch Atmungsenzyme anders konstruiert. Wir geben daher dieses Schema nachstehend wieder:

<sup>1</sup> Ad. Lieben. Monatshefte für Chemie, Wien 1895 und 1897.

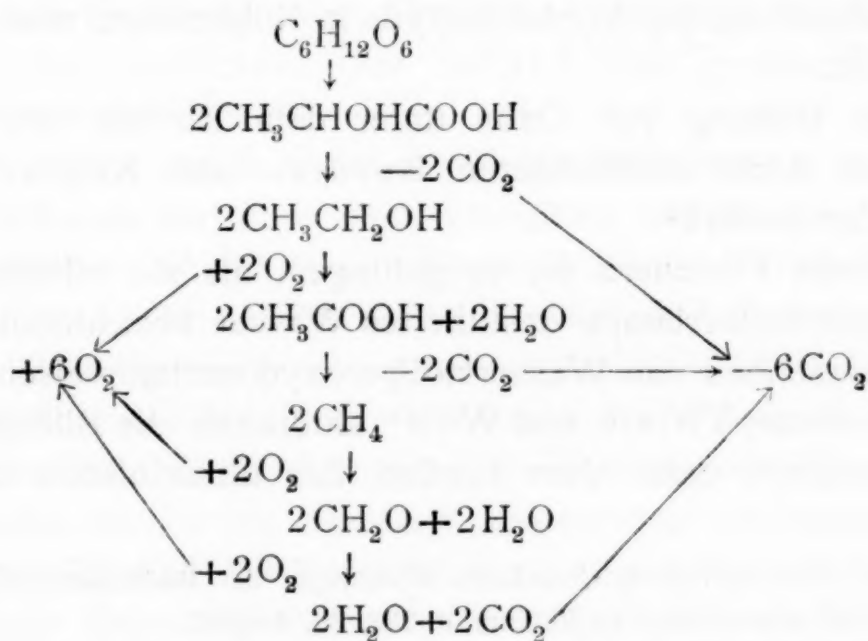
<sup>2</sup> Ich verweise hier auf die Chemie der Zuckerarten von Prof. Dr. Edm. O. v. Lippmann, Braunschweig 1904, und auf die Pflanzenchemie von H. Euler, Braunschweig 1908 und 1909, woselbst sich über die Natur des ersten Assimilationsproduktes der chlorophyllhaltigen Zelle nähere Angaben befinden.

<sup>3</sup> Walter Löb, Zeitschrift für Elektrochemie, 1905; Landwirtschaftliche Jahrbücher, 1906.



Diese Form ist in bezug auf den Assimilationsvorgang gewählt, um sichtbar zu machen, daß das Volumen der bei dem Abbau abgegebenen Kohlensäure mit dem des aufgenommenen Sauerstoffes übereinstimmt.

Das folgende Schema, welches Löb zusammenfaßte, berücksichtigt die chemisch durchaus mögliche intermediäre Bildung von Formaldehyd:



Hier sind Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureproduktion dem Volumen nach natürlich gleich, nur ist die Verteilung eine andere.



Behufs eines näheren Studiums der photochemischen Synthese der Kohlenhydrate stellten wir neuerdings Experimente an und beobachteten dabei den Einfluß der ultravioletten Strahlen auf gasförmige Körper. Die ultravioletten Strahlen üben bekanntlich eine chemische Wirkung aus.

Wir studierten zunächst die Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Kohlendioxyd sowie auf den in statu nascendi und nicht in statu nascendi wirkenden Wasserstoff. Auch bezüglich des Einflusses des Wasserstoffes auf Kohlendioxyd ohne Einwirkung der ultravioletten Strahlen wurden von uns Versuche angestellt. Ferner machten wir auch Experimente über die Wirkung ultravioletter Strahlen auf Kohlendioxyd und Wasserdampf. Die chemischen Reaktionen, welche durch ultraviolette Strahlen entstehen, wurden schon von verschiedenen Forschern studiert.

So z. B. hat H. Herchfinkel<sup>1</sup> im Laboratorium der Madame Curie bezüglich der Zersetzung der Kohlensäure durch ultraviolettes Licht Versuche ausgeführt. In einem Glasballon mit zirka 80 *cm*<sup>3</sup> Kohlensäure hatten sich nach 80 Stunden Belichtung etwa 260 *mm*<sup>3</sup> Kohlenoxyd gebildet; ein nicht bestrahlter Ballon enthielt keine Spur von Kohlenoxyd. Es fand eine Zersetzung des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff statt.

Die Bildung von Ozon unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht beobachteten Bordier und Nogier<sup>2</sup> und Edm. Van Aubel.<sup>3</sup>

Diesen Forschern ist es gelungen, als sie mittels einer Quarzquecksilberlampe destilliertes Wasser bestrahlten, darin die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd nachzuweisen.

Hermann Thiele und Wolf<sup>4</sup> studierten die Bildung von Ameisensäure unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes

---

<sup>1</sup> H. Herchfinkel, Chemische Wirkungen der Radiumemanation und des ultravioletten Lichtes. *Le Radium*, 6, 228, 30. August.

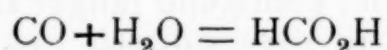
<sup>2</sup> Bordier und Nogier, *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences Paris*, Tome 147.

<sup>3</sup> Edm. Van Aubel, *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences Paris*, Tome 150, 96 bis 98.

<sup>4</sup> H. Thiele und Wolf, *Arch. f. Hyg.*, 60, 29; C. 1907, I, 492.

und benutzten hierzu eine Hochspannungsquecksilberlampe von Heraeus. Das Reaktionsgefäß war ein Meßkolben aus Quarzglas; um die Wärmestrahlung der Lampe zu verringern, wurden die Meßkolben mit Wasser gekühlt.

Die Bildung von Ameisensäure unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen nach der Gleichung:



war bei diesen Experimenten sehr unerheblich; dagegen erfährt nach den Ansichten der obgenannten Autoren die Ameisensäure durch die Wirkung des Lichtes tief eingreifende Veränderungen. Außer Kohlendioxyd und Kohlenoxyd enthielt das hierbei resultierende Gasgemisch noch Methan, Wasserstoff und Stickstoff. Bei diesen Versuchen hinterließ beim Verdampfen die belichtete Säure einen hellgelben, hygroskopischen, sauer reagierenden, bitter schmeckenden Niederschlag, der in Wasser zum größten Teile löslich, in sehr verdünntem Alkohol vollständig löslich ist. Es entstehen also aus der Ameisensäure durch die Wirkung des Lichtes offenbar hochkomplizierte Körper, eine Tatsache, die für die lebende Pflanze von Bedeutung ist. Thiele und Wolf bemerkten bei dem Verhalten von Ammoniumoxalat eine Ähnlichkeit mit dem der Ameisensäure; das entwickelte Gas bestand zum großen Teil aus Kohlendioxyd.

Während der Zeit, als wir unsere Experimente bezüglich des Einflusses der ultravioletten Strahlen auf die Synthese der Kohlenhydrate ausführten, publizierten Daniel Berthelot und Henri Gaudechon<sup>1</sup> eine Reihe von Arbeiten über die chemischen Wirkungen der ultravioletten Strahlen auf gasförmige Körper. In der Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Paris am 20. Juni 1910 legten diese Autoren eine Arbeit vor, in welcher sie den Nachweis erbrachten, daß ein Gemisch aus  $1.95 \text{ cm}^3$  CO und  $0.63 \text{ cm}^3$  O<sub>2</sub> nach elfstündiger Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe von Heraeus von 110 Volt,

---

<sup>1</sup> Daniel Berthelot und Henri Gaudechon, Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Tome 150, p. 1169, 1327, 1517 et 1690. Paris, 1910.

2·5 Ampère und 1 *cm* Abstand 0·48 *cm*<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> ergibt; CO<sub>2</sub> allein zeigte bei der Bestrahlung eine scharfe Zersetzung in CO und O<sub>2</sub>; ein Gemisch von 1·44 *cm*<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> + 2·19 *cm*<sup>3</sup> H<sub>2</sub> ergab nach 11 1/2 stündiger Bestrahlung 1·30 CO<sub>2</sub> + 2·05 H<sub>2</sub> + 0·05 CO neben einigen Tröpfchen Wasser und festem Formaldehyd; bei längerer Bestrahlung (26 Stunden) entstand mehr Wasser und mehr Formaldehyd. Bei genügend langer Einwirkung der ultravioletten Strahlen, z. B. 13 1/2 Stunden, vereinigten sich freier Sauerstoff und freier Wasserstoff zu Wasser. Umgekehrt wird Wasserdampf in seine Komponenten zersetzt; erfolgt die Zersetzung in Gegenwart von Kohlenoxyd, so läßt sie sich an der Bildung von Formaldehyd nachweisen, ist dagegen Phosphor zugegen, so wird der entstehende Sauerstoff absorbiert und Wasserstoff allein bleibt übrig. Kohlenoxyd und Wasserstoff vereinigten sich unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes zu Formaldehyd. Bei diesen Experimenten wirkten die höchst intensiven Quellen ultravioletten Lichtes auf die sorgfältig getrockneten Gase, die in Quarzröhren von etwa 0·6 *mm* Wanddicke unter einem Drucke von nahezu 75 *cm* eingeschlossen waren.

Nun schreiten wir zu unseren eigenen Versuchen.

### Experimenteller Teil.

Wir benutzten zu unseren Experimenten eine Quecksilberquarzlampe von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft in horizontaler Lage, welche einen großen Teil ihrer Strahlen nach unten, unter sich, aussendet. Diese Lampe hat 110 Volt und 4 Ampère.

Unsere Versuche wurden in einer ganz vernickelten Schale aus Kupferblech ausgeführt (siehe Abbildung in Taf. I), welche oben mit einer reinen durchsichtigen Quarzplatte oder mit einer 0·15 *mm* starken, durchsichtigen Glimmerplatte geschlossen war, denn bekanntlich läßt Glimmer 60% ultravioletter Strahlen in der Länge von 350 bis 240  $\mu$  durch, während Glas z. B. nur etwa 5% durchläßt. Zwischen der Platte und dem Rande der Schale befand sich eine Dichtungsscheibe aus weichem Blei, den Rändern der Schale entsprechend zugeschliffen. Die 6 *mm* dicke Quarzplatte samt der Dichtungsscheibe war



an den Rändern der Schale mit Messingklammern fest zusammengezogen. Andere Dichtungen konnten nicht benutzt werden, da wir organisches Material vollständig vermeiden wollten.

Diese Schale verwendeten wir aus dem Grunde, um sie mit einer großen Menge Gase in Berührung bringen zu können. In die Schale mündeten drei Röhren: Eine schlangenförmige, mit Kapillaröffnungen versehene, durch welche Kohlendioxyd aus der Bombe zugeführt wurde. Die zweite, welche zirka 1 cm über dem Schalenboden endete, diente zum Zutropfen von Lauge bei den Versuchen III, IV, V und VI und zur Zuleitung von Wasserdampf beim Versuch II. Die dritte Röhre endete einen halben Zentimeter vom oberen Rande und diente zur Ableitung der überschüssigen und eventuell entstehenden Gase. Die etwa mitgerissene Flüssigkeit wurde in einem angeschlossenen Kühler aufgefangen und tropfte in die Schale zurück. Das Kohlendioxyd wurde zuerst in einer Kaliumpermanganatlösung (mit Schwefelsäure angesäuert), dann in ammon-alkalischer Silberlösung und zuletzt in konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und unter sehr kleinem Druck (zirka  $\frac{1}{20}$  Atmosphäre) in der Weise abgelassen, daß in einer Sekunde zwei bis vier Gasbläschen durch die Gaswaschflaschen gingen. Die ganze Schale war mit ihren Röhren auf dem Metallmantel der Lampe aufgehängt und von einer gläsernen Schutzkugel umschlossen; selbstredend waren die Röhren durch die Öffnungen in dem Metallmantel hindurchgeführt, was am besten aus der Abbildung in der beigefügten Taf. I ersichtlich ist.

Zur qualitativen Bestimmung des etwa während der Versuche entstehenden Formaldehyds benutzten wir zwei Gaswaschflaschen mit Feder'scher Quecksilberlösung, aus welcher durch Formaldehyd metallisches graues Quecksilber bereits bei einer Verdünnung von 0.5 mg  $\text{CH}_2\text{O}$  auf 100 cm<sup>3</sup> ausgeschieden wird. Dieses Reagens verwendeten wir aus dem Grunde, weil es sehr empfindlich ist und die Reaktion auch in der Kälte ziemlich rasch verläuft.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Feder stellte ein Reagens auf Aldehyde, besonders Formaldehyd in folgender Weise dar: 20 g Quecksilberchlorid werden in 1 l Wasser aufgelöst.

Zur Formaldehydfeststellung benutzten wir auch noch das neue spezifische Formaldehydreagens von Viktor Grafe.<sup>1</sup> Dieses Reagens besteht in einer einprozentigen Auflösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure. Läßt man zu einer schwach formolhaltigen wässerigen Lösung etwa 1 cm<sup>3</sup> des Reagens vorsichtig an der Epruvettenwand herabfließen, so bildet sich zunächst ein weißer Niederschlag (ausfallendes Diphenylamin), sofort erscheint aber auch an der Berührungsstelle des Niederschlages und des Reagens ein smaragdgrüner Ring. Beim Schütteln der Epruvette und eventuellem Hinzufügen kleiner Mengen des Reagens färbt sich der ganze Niederschlag tiefgrün infolge Bildung eines grünen Kondensationsproduktes des Formaldehyds und Diphenylamins. Die Reaktion war un-  
gemein empfindlich.

Den zur Durchführung der Reaktion  $2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$  in den Versuchen III, IV, V erforderlichen Wasserstoff entwickelten wir durch Zutropfen einer siebenprozentigen, von organischen Stoffen freien Kaliumhydroxydlösung in die Reaktionsschale, auf deren Boden eine pulverige, stark geglühte (bei zirka 250°) Devarda'sche Legierung (die Legierung enthielt 59% Aluminium, 39% Kupfer und 2% Zink) sich befand. Gleichzeitig wurde durch Parallelversuche Folgendes ermittelt:

1. Ob der sich aus siebenprozentigem Kaliumhydroxyd und der Devarda'schen Legierung entwickelnde Wasserstoff Feder'sches Reagens reduziert, wenn er durch die Lösung durchgeleitet wird. In diesem Falle stellten wir fest, daß bei langem Durchstreichen von Wasserstoff nur Spuren von Quecksilber aus dem Feder'schen Reagens ausgeschieden wurden, während die bei den Versuchen II, III, IV eingetretene Reaktion

ferner werden 100 g Natriumsulfit und 80 g Ätznatron ebenfalls in 1 l Wasser gelöst. Beim Gebrauch werden gleiche Volumina beider Lösungen gemischt, und zwar wird die alkalische Sulfitlösung unter Umschwenken schnell zu der Quecksilberlösung hinzugefügt. Es resultiert eine völlig klare Lösung, in der die Gegenwart von ganz geringen Mengen Formaldehyd augenblicklich eine Abscheidung von metallischem Quecksilber hervorruft. Feder, Arch. d. Pharm. 245, 25, 1907; Die Methoden der organischen Chemie von Th. Weyl (Schmidt, Aldehyd- und Ketongruppe), II. Bd., 4. Lieferung. Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1909.

<sup>1</sup> Viktor Grafe, Österreichische botanische Zeitschrift, Jahrg. 1906, Nr. 8.

in der gleichen Zeit eine starke war, was somit auf Rechnung des entweichenden Formaldehyds zu setzen ist.

2. Weiters wurde untersucht, ob die Lösung, in welcher sich die Devarda'sche Legierung und der Wasserstoff entwickelt haben, organische Substanzen enthält. Diese Lösung filtrierten wir durch Asbest, neutralisierten mit Schwefelsäure und führten die Reaktion auf organische Substanzen mit Permanganat durch. In der Lösung waren nur Spuren von organischen Substanzen vorhanden.

Nach der kurzen Schilderung unserer Versuchsmethodik gehen wir zur Beschreibung der einzelnen Experimente über.

### I. Versuch.

Baeyer hat bekanntlich im Jahre 1870 die Hypothese ausgesprochen, daß Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt in den Pflanzen bildet und daß Zucker hieraus durch eine Serie von Kondensationen entsteht.

Dieser und der folgende von uns angestellte Versuch betraf die Feststellung der Richtigkeit der Bayer'schen Gleichung  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{HCOH} + \text{O}_2$ . Die Reaktionsschale wurde derart mit destilliertem Wasser gefüllt, daß dessen Spiegel 1 cm unter der Ableitungsöffnung sich befand. Ein schlangenförmiges Bleirohr zur Zuleitung von Kohlendioxyd wurde bis an den Boden der Schale eingetaucht, so daß das Kohlendioxyd durch das Wasser blasen mußte. Die Dauer des Versuches bei ununterbrochener Bestrahlung betrug 70 Stunden.

Während des Versuches erfolgte keine Quecksilberausscheidung aus der Feder'schen Lösung. Nach Beendigung des Versuches wurde die Schale herausgenommen und mit der Flüssigkeit folgende Reaktionen ausgeführt:

1. Wurde auf das Vorhandensein der organischen Substanzen geprüft. Letztere waren überhaupt nicht nachweisbar.

2. Mit fuchsinschwefliger Säure wurde keine Reaktion auf Aldehyde konstatiert.

3. Mit ammonalkalischer Silberlösung wurde keine Reduktion beobachtet.

Durch diese Reaktionen wurde nachgewiesen, daß sich kein Formaldehyd gebildet hat und daß



in der Lösung keine organischen Substanzen zugegen waren.

## II. Versuch.

Der II. Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß auf den Boden der Schale 20  $\text{cm}^3$  siebenprozentige Kaliumhydroxydlösung gegeben wurden. Durch ein 3  $\text{cm}$  über den Boden reichendes Schlangenrohr wurde Kohlendioxyd zugeführt. Durch ein zweites, beim Boden mündendes Rohr wurde Wasserdampf eingelassen. Der Abstand des Glimmers vom Brenner betrug 4  $\text{cm}$ , die Dauer des Versuches 15 $\frac{1}{2}$  Stunden.

### Resultate:

1. Aus der Feder'schen Lösung wurde im Laufe des Versuches Quecksilber in merklicher Menge ausgeschieden, es waren somit Spuren eines gasförmigen reduzierenden Stoffes entstanden, offenbar Formaldehyd.

2. Von organischen Substanzen waren nur Spuren konstatierbar.

3. Mit ammonalkalischer Silberlösung war keine Reduktion.

4. Mit fuchsinschwefliger Säure keine Färbung. Bei Vorhandensein von Aldehyd wird bekanntlich intensiv rot bis violett gefärbt.

5. Die bekannte  $\alpha$  = Naphtolreaktion nach Molisch lieferte ein negatives Resultat.

Aus dem Angeführten kann geschlossen werden, daß unter diesen Bedingungen zwar kleine Mengen von Formaldehyd auftreten, daß aber nicht im mindesten eine Kondensation des Formaldehyds zu Kohlenhydrat bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd stattgefunden hat, obgleich die Bedingungen für die Entstehung des Kohlenhydrates, nämlich die Dauer der Bestrahlung etc., die gleichen waren wie bei den folgenden Versuchen. Die von Daniel Berthelot und Henri Gauduchon beobachtete, sich bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Wasserdampf und Kohlensäureanhydrid gebildete merkliche Menge von Formaldehyd haben wir bei unseren Experimenten nicht gefunden.

### III. Versuch.

Bei dieser Versuchsreihe handelte es sich um Bestätigung der Gleichung  $2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{HCOH} + \text{O}_2$ .

Diese Versuche wurden wie folgt ausgeführt:

Auf den Boden der Schale wurden 110 g Devarda'sche Legierung gegeben und siebenprozentige Kaliumhydroxydlösung kontinuierlich aus einem Tropftrichter mit Kapillarröhrchen zutropfen gelassen. Kohlendioxyd wurde durch ein 3 cm über den Boden der Schale reichendes Spiralrohr zugeführt. Die Bestrahlungsdauer betrug 48 Stunden, der Abstand 3 cm. Kohlendioxyd wurde durch 32 Stunden eingeführt, Wasserstoff durch 48 Stunden entwickelt. Während des Versuches bildete sich in der Feder'schen Lösung ein beträchtlicher Niederschlag metallisch grauen Quecksilbers. Nach Beendigung des Versuches wurde das in der Versuchsschale befindliche Reaktionsgemisch im siedenden Wasserbad mit einem kleinen Quantum reinen destillierten Wassers drei Stunden hindurch gründlich ausgewaschen. Hierauf wurde über reinen Asbest abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und folgende Reaktionen ausgeführt:

1. Eine große Menge organischer Substanzen wurde mittels Kaliumpermanganats und durch die Verbrennung mit Sicherheit nachgewiesen.

2. Ammonalkalische Silberlösung wurde schon in der Kälte schwarz gefärbt; durch Kochen setzte sich das Silber als Spiegel an das Glas.

3. Durch Kochen mit Fehling'scher Lösung entstand  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

4. Die untersuchte Lösung zeigte sich optisch-inaktiv.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß durch Photosynthese die Bildung von Formaldehyd stattgefunden hat und aus dem gebildeten Formaldehyd durch Kondensation ein unbekanntes Kohlenhydrat entstanden ist.

### IV. Versuch.

Auf Grund der vorstehenden Befunde schritten wir zur Wiederholung des vorerwähnten Versuches, was unter den

sorgfältigsten Bedingungen geschah. Die Dauer des Versuches nahm 46 Stunden in Anspruch. Der Abstand betrug 4 *cm*, das Gewicht der benutzten Devarda'schen Legierung 140 *g*. Während des Versuches trat abermals eine starke Reduktion des Feder'schen Reagens ein.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser in eine Porzellanschale abgespült, die Stückchen der Legierung mit einem Schlägel zerrieben und zwei Stunden am Wasserbad unter fortwährendem Rühren bei einer kleinen Flamme (Temperatur 90° C) ausgekocht, wobei ein deutliches Brausen wahrzunehmen war. Sodann wurde über Asbest filtriert, quantitativ ausgewaschen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zur neutralen Reaktion neutralisiert, am Wasserbad (90° C) eingedampft und nach Abfiltrieren auf 250 *cm*<sup>3</sup> aufgefüllt. Bei der Konzentration wurde die ursprünglich farblose Flüssigkeit gelb und schied eine braune gallertartige Substanz aus, wobei sich ein schwacher Karamelgeruch bemerkbar machte. Die erwähnte Versuchsflüssigkeit besaß eine Dichte von 1.01315, welche letztere pyknometrisch bei 17½° C bestimmt wurde. Die Flüssigkeit war von gelblichgrüner Farbe.

Mit der Lösung wurden folgende qualitative Reaktionen ausgeführt:

1. Zuerst wurde in der Lösung die Trockensubstanz bestimmt. Auf einer Platinschale wurden 20 *cm*<sup>3</sup> Lösung langsam abgedampft, dann im Vakuumtrockenapparat bei 80° C getrocknet, gewogen und hierauf langsam verascht. Die Asche bestand bloß aus Kaliumchlorid. Es wurden pro 250 *cm*<sup>3</sup> der Lösung 2.5625 *g* organischer Substanz gefunden.

2. Von den organischen Substanzen war mittels Kaliumpermanganats und durch die Verbrennung eine große Menge konstatierbar.

3. Ammon-alkalische Silberlösung wurde schon in der Kälte schwarz gefärbt; durch Kochen setzte sich das Silber als Spiegel an das Glas.

4. Bei der Nylander'schen Probe mit alkalischer Wismutlösung (von Almèn und Nylander modifizierte Böttger'sche Probe) wurde nach einem zwei Minuten lang währenden Sud Wismut ausgeschieden.



5. Durch Erhitzen mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Bräunung.

6. Durch Kochen mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure rotgelbe Färbung.

7. Die Lösung wurde auf einer Platinplatte bis zur Trockenheit abgedampft. Zuerst bräunte sich die Flüssigkeit fortwährend; beim Abdampfen gab sie einen intensiven Karamelgeruch von sich, durch weiteres Brennen schied in reichlicher Menge Kohlenstoff aus, welcher eingeäschert wurde. Die in Wasser gelöste Asche ergab mit Silbernitrat eine Reaktion auf Chlor.

8. Mit der alkoholischen Lösung mit  $\alpha$ -Naphthol bildete sich beim Einlaufen von konzentrierter, reiner, von Salpetersäure ganz freier Schwefelsäure eine violette Zone.

9. Bei Verwendung von Thymol eine intensiv gefärbte rote Zone.

10. Mit Resorcin und konzentrierter Salzsäure eine intensiv rote (kirschrote) Färbung, nach einer Weile ein brauner Niederschlag.

11. Die untersuchte Lösung war optisch-inaktiv.

12. Hierauf wurde die Reduktion mit Fehling'scher Lösung vorgenommen und das reduzierte Kupfer quantitativ bestimmt. Dazu wurde die bekannte Methode von Allihn in Anwendung gebracht. Das ausgeschiedene Kupferoxyd, das mittels einer Asbestschicht im Gooch'schen Platintiegel aufgefangen wird, ist nach erfolgtem Auswaschen reduziert und als metallisches Kupfer gewogen worden. Das Gewicht des aus  $10\text{ cm}^3$  Lösung reduzierten Kupfers betrug  $0.1190\text{ g}$ . Umgerechnet auf  $250\text{ cm}^3$  oder auf die gesamte entstandene organische Substanz beträgt dies  $2.975\text{ g}$  Kupfer.

13. In der Lösung wurde auch der Kohlenstoff nach Messinger bestimmt. Wir fanden, daß in  $2.5625\text{ g}$  Substanz  $0.988\text{ g}$  Kohlenstoff vorhanden sind. In Prozenten ausgedrückt ergibt dies  $38.55$ .

14. Um uns zu orientieren, ob aus der Lösung Krystalle zur Ausscheidung gelangen, haben wir die Lösung im Vakuum bei  $55^\circ\text{ C}$ . bis auf ein kleines Volum abgedampft und stehen gelassen. Krystalle wurden nicht ausgeschieden. Dann wurde die Lösung nochmals abgedampft und mit Äthylalkohol

behandelt. Aus den alkoholischen Lösungen wurden ebenfalls keine Krystalle ausgeschieden.

#### 15. Phenylhydrazinreaktionen.

Die Lösung wurde mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt, drei Stunden unter gelegentlichem Umrühren im kochenden Wasserbad erhitzt. Es entstanden bräunlich-gelbe Sedimente.

Diese Sedimente wurden in destilliertem Wasser ausgekocht, dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet. Diese Substanz war in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich, in Äther und Benzol etwas löslich. Die alkoholische Lösung wurde langsam abgedampft und wir erhielten Phenylosazone, welche unter dem Mikroskop kleine krystallinische Nadeln von gelbbrauner Farbe zeigten. Die Phenylosazone wiesen einen Schmelzpunkt von 188 bis 192° C. auf. Diese Osazone kochten wir in Benzol aus. Ein Teil davon löste sich, ein größerer Teil blieb jedoch ungelöst. Diese unlösliche Substanz wurde ausgewaschen und nochmals in Alkohol gelöst. Die Lösung wurde bis zur Krystallisation abgedampft. Osazone wurden ausgeschieden, welche unter dem Mikroskop eine Reihe schöner, gelber, krystallinischer Nadeln in der Größe von 150 bis 900  $\mu$  (siehe Abbildungen in Taf. II) zeigten. Diese Phenylosazone schmelzen bei 196 bis 200° C.

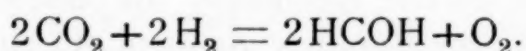
#### 16. Gärversuch mit *Saccharomyces cerevisiae*.

Von großem Interesse war natürlich die Frage, ob der von uns synthetisch gewonnene Zucker ein Gärvermögen besitzt. Ich habe mit meinem Mitarbeiter Franz Černý, Adjunkt der gärungsphysiologischen Abteilung unserer Versuchsstation, Gärversuche mit unserem fraglichen Kohlenhydrat vorgenommen, aber gefunden, daß der synthetisch gewonnene Zucker bei Gegenwart von Pepton und aller mineralischen Nährstoffe nicht gärungsfähig ist. Die Menge des gebildeten Kohlendioxyds war fast dieselbe wie bei den blinden Versuchen.

Um uns zu überzeugen, ob der durch die photochemische Synthese produzierte Zucker durch die Schimmelpilze und

Bakterien zersetzt werden kann, werden wir noch eingehende Untersuchungen vornehmen.

Aus unseren Versuchen geht deutlich hervor, daß unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Kohlendioxyd und Wasserstoff, welcher letzterer in statu nascendi vorhanden ist, eine Photosynthese nach folgender Gleichung vor sich ging:



Bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd kondensierte sich der gebildete Formaldehyd zu Zucker oder zu mehreren Zuckerarten.

### V. Versuch.

Dieser Versuch war ein blinder Versuch, d. h., es wurde Kohlendioxyd durchstreichen gelassen, Wasserstoff entwickelt, aber nicht mit der Quecksilberlampe belichtet.

Behufs Erzielung gleicher Temperaturbedingungen wurde die Schale von unten vorsichtig mit einer mäßigen Flamme erhitzt. Der Versuch dauerte 34 Stunden; das Gewicht der verwendeten Devarda'schen Legierung betrug 102 g.

Während des Versuches schied aus der Federer'schen Lösung kein Quecksilber aus. Nach Beendigung des Versuches wurden die gleichen Prozeduren wie bei Versuch III und IV vorgenommen und folgende Reaktionen ausgeführt:

1. Organische Substanzen wurden überhaupt nicht nachgewiesen.
2. Mit ammon-alkalischer Silberlösung keine Reduktion.
3. Mit Fehling'scher Lösung keine Reduktion.
4. Mit  $\alpha$ -Naphtol keine Färbung.

Somit bildeten sich, wie ersichtlich, nicht einmal Spuren von Formaldehyd und auch kein Kohlenhydrat.

### VI. Versuch.

Von großer Bedeutung ist die Frage, ob der Wasserstoff, welcher nicht im statu nascendi entsteht, dieselbe Energie



besitzt, das Kohlendioxyd zu zersetzen und Formaldehyd zu bilden wie der Wasserstoff im statu nascendi. Diesen Versuch leiteten wir genau so ein wie die früheren. Der Wasserstoff wurde aus einer Bombe ausströmen gelassen und sorgfältig gereinigt. Wir reinigten und trockneten das Wasserstoffgas durch eine Batterie von drei Gaswaschflaschen, deren erste mit gesättigter wässriger Kaliumpermanganatlösung beschickt ist, während die zweite Kalilauge, die dritte reine Schwefelsäure enthält. Dieser Versuch dauerte 32 Stunden. Während des Versuches schied aus der Federer'schen Lösung kein Quecksilber aus. Nach Versuchsschluß wurden zur Untersuchung der Versuchsflüssigkeit dieselben Methoden angewandt, wie sie bei den früheren Versuchen genau angeführt wurden. In der Lösung konnten wir kein Formaldehyd und Kohlenhydrat nachweisen. Diese Beobachtungen stimmen mit denen von Berthelot und Gaudechon nicht überein.

---

Wir können uns heute über den chemischen Charakter des Zuckers, welcher durch die photochemische Synthese entstanden ist, noch nicht mit Bestimmtheit äußern, da wir diese Versuche noch einigemal wiederholen müssen, um genaue, verlässliche Daten zu erhalten. Es fehlt bisher die Reindarstellung und Trennung der Zuckerarten sowie die Bestimmung ihrer Konstitution. Es läßt sich aber wohl annehmen, daß durch die photochemische Synthese labile Formen der Zuckerarten entstehen, und es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß wir schon nach Beendigung der Versuche die durch die Metamorphose der labilen Zuckerarten entstandenen Zersetzungsprodukte untersuchten. Heute können wir nur so viel mit Sicherheit behaupten, daß bei dem durch die photochemische Synthese entstandenen Zucker (Zuckerarten) alle asymmetrischen Bedingungen fehlen.

Der gefundene Schmelzpunkt unserer Osazone zeigt, daß Formose und  $\beta$ -Formose sowie  $\beta$ -Acrose in unserer Lösung nicht vorhanden waren. Formose-Phenylosazone schmelzen nach Loew bei  $122^\circ$ , nach Fischer bei  $133^\circ$ .  $\beta$ -Formose-

Phenylosazone schmelzen bei 123°, nach den späteren Angaben sogar bei 148°. Das  $\beta$ -Acrosazon  $C_{18}H_{22}N_4O_4$  schmilzt bei 158 bis 159°.

Die erste Gruppe unserer Phenylosazone zeigt, wie bereits erwähnt, einen Schmelzpunkt von 188 bis 192°, die zweite Gruppe einen solchen von 196 bis 200°.

Gemäß den Versuchsergebnissen Fischer's,<sup>1</sup> Loew's,<sup>2</sup> Neuberg's,<sup>3</sup> Euler's,<sup>4</sup> sowie Walter Löb's und Georg Pulvermacher's<sup>5</sup> entstehen bei der Zuckersynthese aus Formaldehyd immer Pentosen. Wir konnten aber das Auftreten von Pentosenreaktionen nicht beobachten. Eine charakteristische Pentosenreaktion wurde niemals konstatiert.

Walter Löb und Georg Pulvermacher haben in der letzten Zeit über die Zuckersynthese aus Formaldehyd Versuche angestellt und die Kondensation des Formaldehyds unter der Einwirkung von Bleihydroxyd ausgeführt. Derartige Versuche sind bekanntlich schon früher von Lobry de Bruyn und van Eckenstein<sup>6</sup> vorgenommen worden.

Löb und Pulvermacher erhielten einen Trockensirup, welcher vergärbaren Zucker enthalten hat. Der von uns durch die photochemische Synthese erzeugte Zucker ist jedoch nicht vergärbar.

Die Bestrahlung mit ultravioletem Licht bedingt eine Zufuhr von chemischer Energie. Durch die Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Kohlendioxyd und Wasserstoff, welch letzterer in statu nascendi vorhanden ist, wird als erste Phase der Zuckersynthese Formaldehyd gebildet. Dies scheint

---

<sup>1</sup> Fischer, Ber. d. chem. Gesellschaft, 1888, Bd. 21, p. 988; 1889, Bd. 22, p. 359.

<sup>2</sup> Loew, Ber. d. chem. Gesellschaft, 1888, Bd. 21, p. 271; 1889, Bd. 22, p. 478.

<sup>3</sup> Neuberg, Ber. d. chem. Gesellschaft, 1902, Bd. 35, p. 2632.

<sup>4</sup> Euler, Ber. d. chem. Gesellschaft, 1906, Bd. 39, p. 45.

<sup>5</sup> Walter Löb und Georg Pulvermacher, Biochem. Zeitschrift, Bd. 26, 3. und 4. Heft, p. 231, 1910.

<sup>6</sup> Lobry de Bruyn und van Eckenstein, Recueil des travaux chimiques des Pays Bas, 18, 309.

nach unseren Berechnungen ein exothermischer Prozeß zu sein.<sup>1</sup> Aus dem Formaldehyd entsteht bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd durch Kondensation Zucker, dessen Konstitution wir aber jetzt noch nicht näher charakterisieren können, und dies wird uns vielleicht erst bei weiteren Versuchen möglich sein.

Bei den autotrophen Pflanzen ist der erste Prozeß der Kohlendioxydreduktion Aufbau und Assimilation, der zweite ist gerade im Gegenteil Abbau, Dissimilation, und man darf wohl vermuten, daß diese beiden Prozesse in kausalem Konnex stehen. Nach dem jetzigen Stande der Forschungen läßt sich mit vollem Rechte voraussetzen, daß in der chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle als erstes Reduktionsprodukt des Kohlendioxyds Formaldehyd gebildet wird. Es besteht eine große chemische Wahrscheinlichkeit für die Formaldehydhypothese, da sich kein anderer Stoff mit einem Kohlenstoffatom im Molekül so zur Bildung hochzusammengesetzter organischer Verbindungen eignet wie der Formaldehyd.

Wie wir schon in der Einleitung unserer vorliegenden Abhandlung erwähnt haben, entsteht der Wasserstoff tatsächlich in der Pflanzenzelle bei dem durch die glukolytischen Enzyme hervorgerufenen Atmungsprozeß. Die Aufgabe des Chlorophylls bei dem Assimilationsprozeß besteht in der Absorption der ultravioletten Strahlen. Das Chlorophyll müssen wir als einen Sensibilisator der Strahlenenergie in der Pflanzenzelle ansehen. In der chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle entsteht Formaldehyd nicht nur durch die Reduktion des Kohlendioxyds mittels Wasserstoffes, welcher unter Einwirkung der Atmungsenzyme gebildet wird, sondern Formaldehyd bildet sich auch aus Wasser und Kohlendioxyd. Diese beiden Prozesse verlaufen natürlich parallel nebeneinander unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen. Wir können heute mit ruhigem Gewissen annehmen, daß Formaldehyd in der chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle vorhanden ist

---

<sup>1</sup> Ob dies ein endothermischer oder ein exothermischer Prozeß ist, werden unsere weiteren Experimente beweisen.



und von derselben auch assimiliert wird. Diesbezügliche mühsame Untersuchungen hat zuerst G. de Pollacci<sup>1</sup> vorgenommen.

Czapek<sup>2</sup> unterzog Pollacci's Arbeiten einer Kritik und wies darauf hin, daß die meisten dieser Reaktionen, welche Pollacci anwendete, allgemeine Aldehydreaktionen sind, d. h. auch von anderen Aldehyden außer Formaldehyd gegeben werden.

In neuester Zeit ist es Viktor Grafe<sup>3</sup> gelungen, durch ein rein spezifisches Formaldehydreagens Spuren von Formaldehyd in den assimilierenden Blättern nachzuweisen.

Wir können die Befunde Grafe's nur bestätigen, nachdem wir ebenfalls in der Lage waren, in dem Destillat aus den Blättern Formaldehyd festzustellen. Die bezüglichen Versuche hat in unserem Laboratorium E. Senft ausgeführt.

Weitere Beiträge zum Nachweis des Formaldehyds in Pflanzen publizierte L. Gentil.<sup>4</sup> Die Feststellung des durch die Destillation im Vorlauf angereicherten Formaldehyds erfolgte auf fünffache Weise:

1. nach Farnsteiner mit schwefliger Säure und Eisenchlorür;
2. nach Tollens mit ammoniakalischer Silberlösung;
3. nach Lebbin mittels einer alkalischen Resorcinlösung;
4. mit Dimethylanilin und
5. mit Anilin.

Aus den Ergebnissen Gentil's können wir folgende Schlüsse ziehen:

»1. Es konnte Formaldehyd in den Blättern und Wurzeln der Rübe während deren ganzen Vegetationszeit nachgewiesen werden.

2. Die Menge des freien Formaldehyds ist gering, aber bestimmbar.

---

<sup>1</sup> Pollacci, Atti Acad. dei Lincei, 1907.

<sup>2</sup> Czapek, Bot. Zeitg., Nr. 10, 1900, p. 153.

<sup>3</sup> Viktor Grafe, Über ein neues spezifisches Formaldehydreagens. Österr. botan. Zeitschr., Jahrg. 1906, Nr. 8.

<sup>4</sup> L. Gentil, Beiträge zum Nachweis des Formaldehyds in Pflanzen (Rüben). Bull. des Chim. de Sucr. et Dist., 27 (1909 bis 1910), 169 bis 179.

3. Während des Verlaufes der Vegetation ist die Menge des Formaldehyds in den Blättern größer als in der Wurzel. Dies ist erklärlich, da die Blattorgane die Formaldehydbildner sind.

4. Die Menge des Formaldehyds in den frischen Blättern scheint pro Kilogramm regelmäßig 0·0056, 0·0051, 0·0052, 0·0053 g zu betragen, während in den Wurzeln große Schwankungen im Formaldehydgehalt gefunden wurden, 0·0036, 0·0050, 0·00428, 0·005, 0·004 g.

5. Sobald die Blätter vergilben, beobachtet man nur zu vernachlässigende Spuren von Formaldehyd.

S. B. Schryver<sup>1</sup> hat Formaldehyd in den chlorophyllhaltigen Organen nachgewiesen, wie dies auch schon früher bei Usher, Priestley, R. J. Harvey, Gibson und A. W. Titherley der Fall war.

In den jüngsten Arbeiten von Viktor Grafe und Emmy Vieser<sup>2</sup> sowie Viktor Grafe und Leopold R. v. Portheim<sup>3</sup> wird der Nachweis erbracht, daß Formaldehyd von der grünen Pflanze assimiliert werden kann und daß das Wachstum der *Phaseolus*-Blätter durch Formaldehyd gefördert wird.

Weitere Mitteilungen über Kohlensäureassimilation und Ernährung von Pflanzen mit Formaldehyd hat Th. Bokorny<sup>4</sup> geliefert. Dieser Forscher hat schon in seinen früheren darauf bezughabenden Arbeiten gezeigt und durch seine jetzigen Untersuchungen zweifellos nachgewiesen, daß Formaldehyd zur Assimilation und Stärkebildung verwendet werden kann.

Bemerkenswert ist noch, daß sich die grünen Pflanzenteile gegenüber dem Formaldehyd sehr widerstandsfähig erwiesen, während bekanntlich Formaldehyd Pilze und Bakterien

<sup>1</sup> S. B. Schryver: The Photochemical Formation of Formaldehyde in Green Plants. Proceedings of the royal society, B. Vol. 82.

<sup>2</sup> Viktor Grafe und Emmy Vieser, Untersuchungen über das Verhalten grüner Pflanzen zu gasförmigem Formaldehyd. Ber. d. deutsch. Botan. Ges., Jahrg. 1909, Bd. XXVII, Heft 7.

<sup>3</sup> Viktor Grafe und Leopold R. v. Portheim, Orientierende Untersuchungen über die Einwirkung von gasförmigem Formaldehyd auf die grüne Pflanze. Österr. botan. Zeitschrift, 1909, Jahrg. 59, p. 19 bis 25, 66 bis 74.

<sup>4</sup> Th. Bokorny, Archiv für Physiologie, Bd. 128, 1909, p. 565.

schnell abtötet. Eine hochinteressante Ergänzung zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist, daß K. Grube<sup>1</sup> unter E. Pflüger's Anleitung gezeigt hat, daß Schildkrötenleber in sehr verdünnter Formaldehydlösung Glykogen bildet.

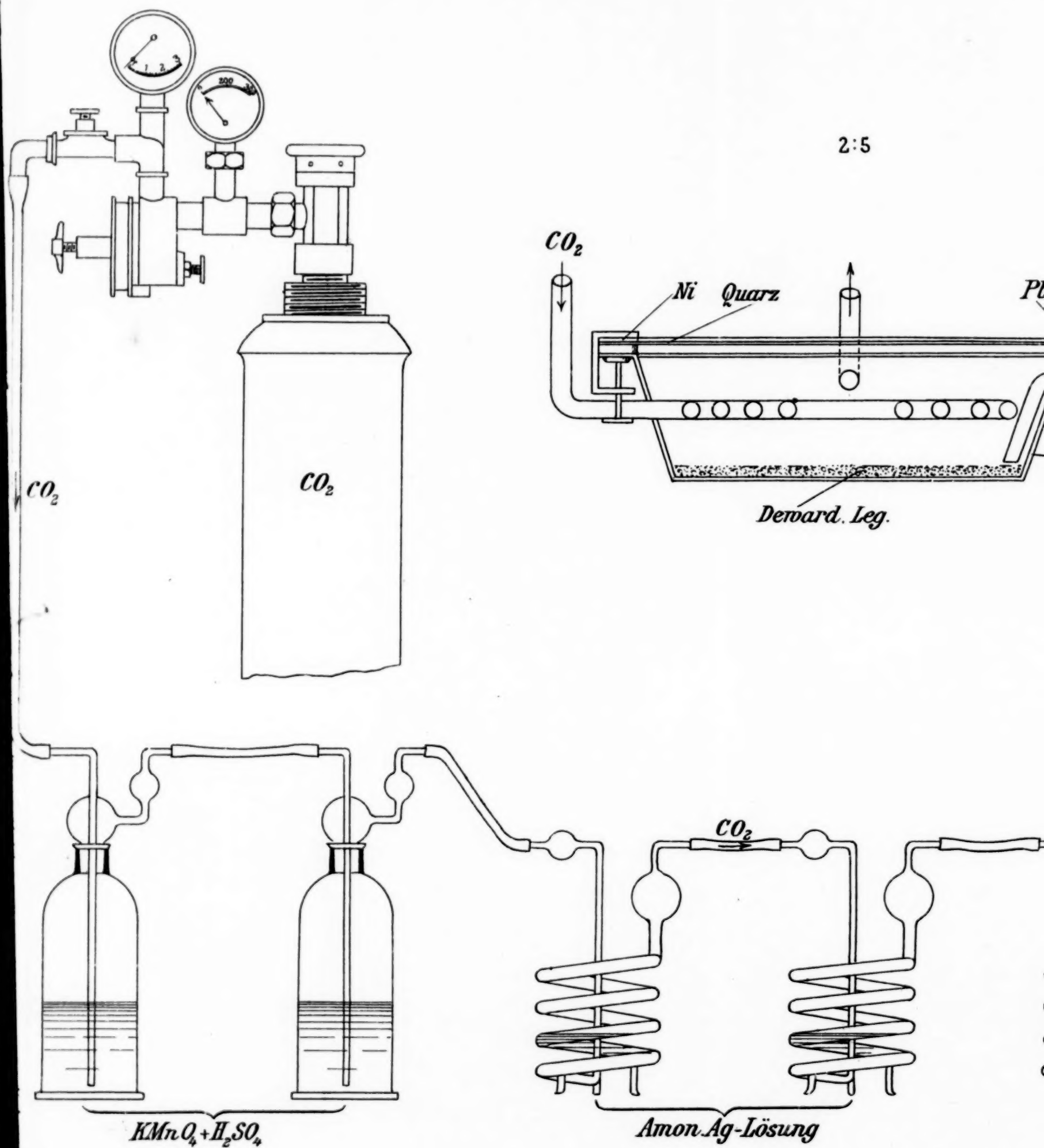
Durch unsere weiteren physiologischen Untersuchungen sind wir zu dem Resultate gelangt, daß die ultravioletten Strahlen nicht nur auf die Bildung, sondern auch auf die Metamorphose des Chlorophylls bei den autotrophen Pflanzen einen großen Einfluß ausüben. Diese Experimente wurden von der Keimung angefangen bis zur Blüte und Fruchtansatz an autotrophen Pflanzen in normalem und etioliertem Zustande vorgenommen. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche werden wir in einer speziellen Abhandlung ausführlich publizieren.

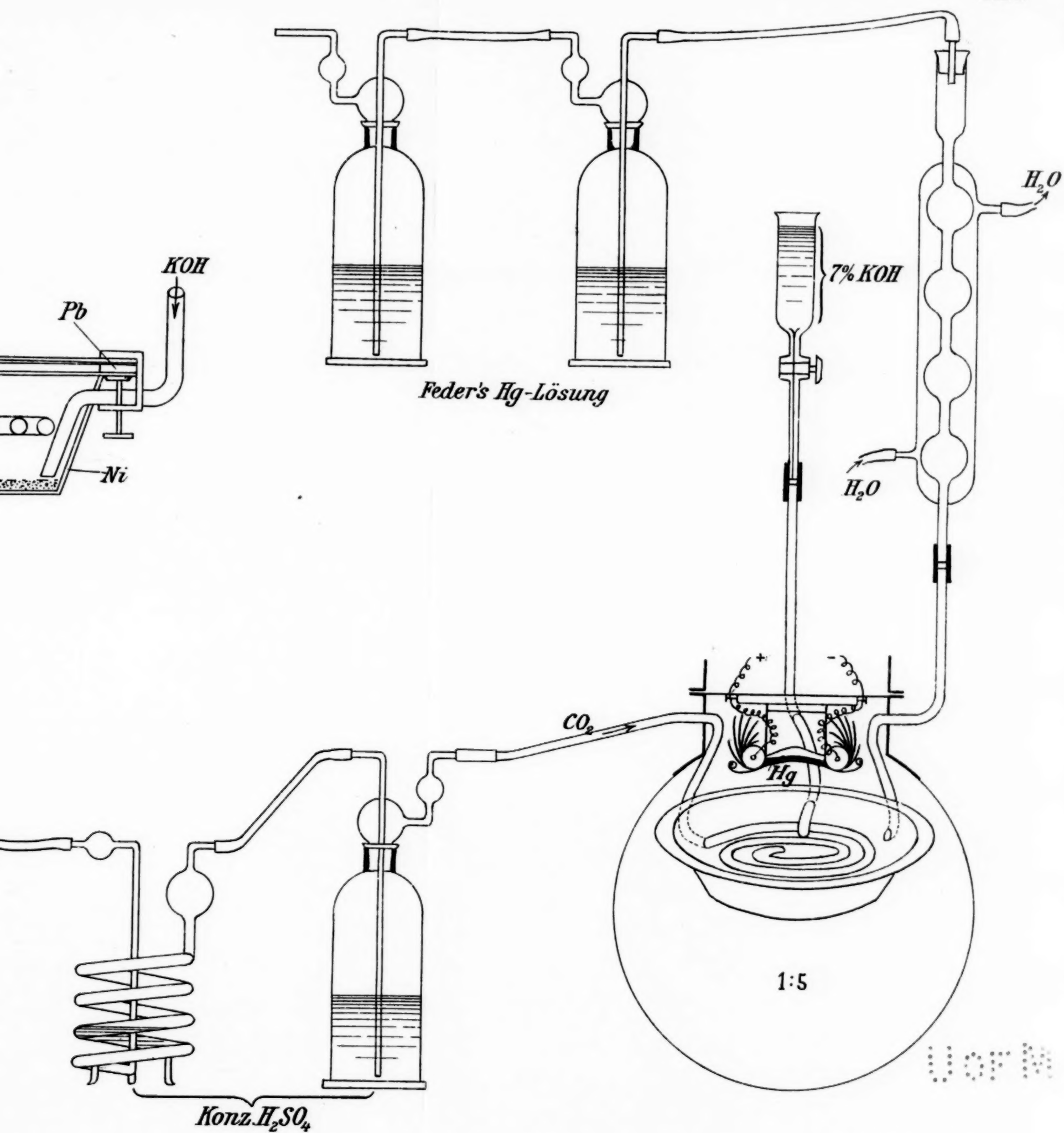
---

<sup>1</sup> K. Grube, Pflüger's Archiv, Bd. 121, p. 636. Ibid., Bd. 126, p. 585.

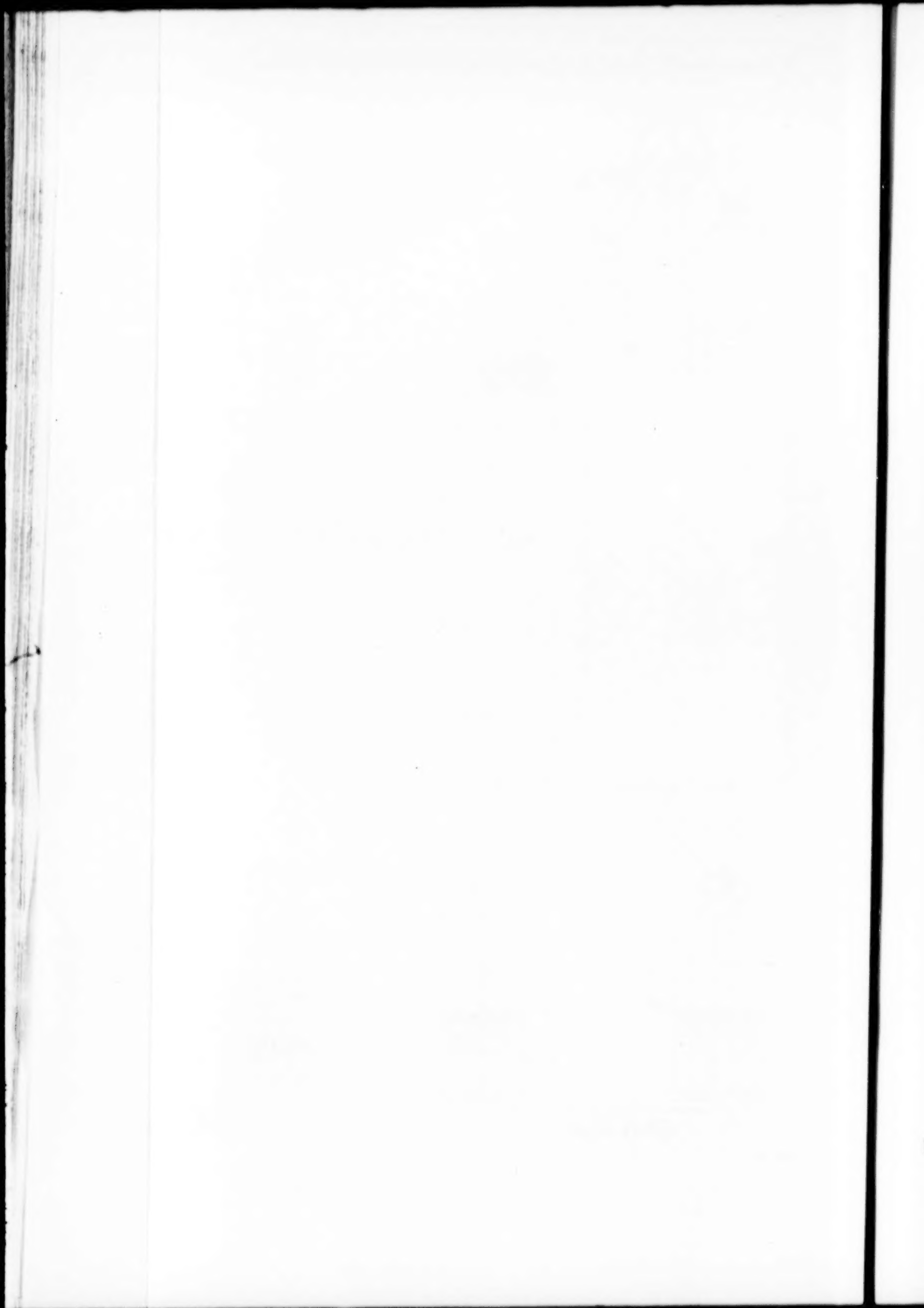
---







Lith. Anst. v. Th. Baumwirth, Wien.







100114

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

NO. 1

# Über die Alkylvertretbarkeit in den Säureestern

von

**Dr. Telemachos Komnenos,**

*Privatdozent der Chemie.*

Aus dem chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der Universität in Athen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1910.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> beschrieb ich, daß bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von in Methylalkohol gelöstem Natriummethylat und Äthylmalonat nicht der Acetylen-tetracarbonsäureäthylester  $(C_2H_5OOC)_2 \cdot CH-CH(COOC_2H_5)$ , sondern der entsprechende Tetramethylester  $(CH_3OOC)_2CH-CH(COOCH_3)_2$  entsteht. In einer zweiten Abhandlung<sup>2</sup> bewies ich, daß dieser Alkylumtausch auch im Acetessigester anwendbar ist.

In der ersten Abhandlung behielt ich mir die Anwendung dieser Alkylvertretbarkeit auch bei anderen Estern vor und erlaube mir heute das Ergebnis aller meiner bezüglichlichen Versuche anzugeben.

## I. Versuch mit Äthylsuccinat.

23 g Natrium wurden in zirka 300 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst und zu der noch warmen Natriummethylatlösung 87 g Äthylsuccinat zugesetzt. Es bildete sich sogleich ein reichlicher, weißer Niederschlag. Nach 20stündigem Stehen wurde viel Wasser zugesetzt, mit Salzsäure angesäuert und dreimal mit Äther geschüttelt.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1910, p. 111.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1910, p. 687.



Die Ätherauszüge hinterließen zirka 4 g eines krystallinischen Körpers, welcher saure Reaktion hatte und bei 175° schmolz.

- a) 0·3800 g der Substanz lieferten 0·566 g CO<sub>2</sub> und 0·1790 g H<sub>2</sub>O.  
 b) 0·3400 g der Substanz lieferten 0·5040 g CO<sub>2</sub> und 0·1843 g H<sub>2</sub>O.

Prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
C .....	40·62 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	40·42 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	40·67 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H .....	5·23	5·35	5·08
O .....	54·15	54·23	54·25
	100·00	100·00	100·00

0·25 g der Substanz, in 10·5 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt derselben um 0·25°.

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht . . .	115	118

0·34 g der Substanz brauchen zur Neutralisation 5·71 cm<sup>3</sup> normale Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (Basität II)
Säurezahl . . . . .	941·2	949·4

Das aus der durch normale Kalilauge neutralisierten Lösung der Substanz durch Chlorbariumlösung hergestellte Bariumsalz bildete mikroskopische tetragonale und oktagonale Tafeln.

1·110 g dieses lufttrockenen Bariumsalzes bei 100 bis 115° getrocknet, verloren nicht an Gewicht, folglich ist das Salz wasserfrei.

Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und geglüht lieferten 1·0173 g Ba SO<sub>4</sub> entsprechend 0·5982 g Ba.

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ba
Ba . . . . .	53·89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	54·15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Mithin ist der aus der sauren Lösung des Reaktionsgemisches durch Äther extrahierte Körper  $C_4H_6O_4$  Bernsteinsäure, was übrigens auch aus der grünen Fluoreszenz, welche er beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Resorcin erzeugte, bewiesen wurde.

Die saure Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockene abgedampft, dann zweimal mit Äther gekocht und filtriert. Die Ätherauszüge hinterließen beim Verdampfen einen öligen Rückstand, der bald zu einer weißen, krystallinischen, sich fettig anführenden Masse (zirka 5 g) erstarrte, welche bei  $56^\circ$  schmilzt. Diese Substanz ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich, aus Chloroform umkrystallisiert, bildet kleine Nadelchen, welche bei  $58^\circ$  schmelzen, sauer reagieren und in folgender Weise untersucht wurden.

a) 0.323 g der Substanz lieferten 0.537 g  $CO_2$  und 0.1810 g  $H_2O$ .

b) 0.2893 g der Substanz lieferten 0.4805 g  $CO_2$  und 0.1625 g  $H_2O$ .

#### Elementare Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	$C_5H_8O_4$
C .....	45.34%	45.29%	45.45%
H .....	6.22	6.24	6.06
O .....	48.44	48.47	48.49
	100.00	100.00	100.00

0.2324 g der Substanz, in 13.45 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt derselben um  $0.15^\circ$ .

	Gefunden	Berechnet für
		$C_5H_8O_4$
Molekulargewicht ...	134	132

0.560 g der Substanz, in Wasser gelöst, brauchten bei gewöhnlicher Temperatur zu ihrer Neutralisation  $4.35\text{ cm}^3$  normale Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_5H_8O_4$ (Basität I)
Säurezahl .....	430	424

Dieselbe Flüssigkeit nach der Bestimmung der Säurezahl wurde mit normaler alkoholischer Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit normaler Salzsäure neutralisiert. Es wurden zur Verseifung  $4.4 \text{ cm}^3$  normale Kalilauge verbraucht.

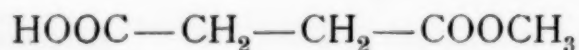
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ als einbasische Estersäure
Verseifungszahl. . . . .	440	424

Dieselbe Flüssigkeit nach Bestimmung der Verseifungszahl wurde mit Chlorcalciumlösung versetzt. Nach 3 bis 4 Stunden wurde das abgeschiedene, aus mikroskopischen Nadeln und sargdeckelförmigen Prismen bestehende Calciumsalz filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und analysiert.

$0.540 \text{ g}$  desselben, bei  $110$  bis  $115^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz erwärmt, wurden um  $0.1701 \text{ g}$  leichter, dann heftig geglüht hinterließen sie  $0.1309 \text{ g}$   $\text{CaO}$ , entsprechend  $0.0935 \text{ g}$   $\text{Ca}$ .

	Gefunden	Berechnet für Calciumsuccinat $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	$31.50\%$	$31.58\%$
$\text{Ca}$ . . . . .	$17.31$	$17.54$

Aus allen diesen Ergebnissen geht unzweifelhaft hervor, daß der aus dem trockenen Reaktionsgemisch durch Äther extrahierte Körper  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$  der saure Methylester der Bernsteinsäure ist und die Konstitutionsformel



hat und daß der Methylester nur bei der einen Carboxylgruppe stattgefunden hat. Diese Estersäure aber ist bekannt,<sup>2</sup> sie wurde aus Bernsteinsäureanhydrid und Methylalkohol dargestellt und schmilzt bei  $58^\circ$ , was mit der meinigen sehr gut stimmt.

<sup>1</sup> Das Calciumsuccinat, bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden, soll nach Milojkovic (Monatshefte für Chemie, 14, 700) mit 3 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisieren.

<sup>2</sup> Chem. Zentralblatt, 1904, I, 1484.



Das trockene Reaktionsgemisch, bestehend aus Chlornatrium und organischer Substanz, löste ich in Wasser und versetzte die filtrierte Lösung mit Chlorbariumlösung und den reichlich ausgeschiedenen, aus mikroskopischen tetragonalen und oktagonalen Tafeln bestehenden krystallinen Niederschlag (zirka 60 g) nach gutem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft untersuchte ich wie folgt.

a) 0.627 g desselben erwärmte ich mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure. Es wurden so 0.573 g  $\text{BaSO}_4$  erhalten, entsprechend 0.338 g Ba.

b) 0.573 g des Bariumsalzes 4 Stunden bei 100 bis 110° getrocknet, wurden um kein Milligramm leichter, dann mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt und geglüht, hinterließen 0.5296 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.3097 g Ba.

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ba}$
Ba .....	53.90%	54.05%	54.15%

Ein größerer Teil des Bariumsalzes wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gekocht und das Filtrat auf dem Wasserbade konzentriert. Es schieden sich kleine, nadelförmige Krystalle, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser eine stark saure Reaktion besitzen und bei 180° schmelzen.

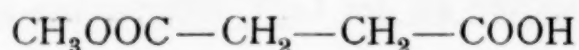
0.567 g dieser Substanz, in Wasser gelöst, brauchten zur Neutralisation 9.6 cm<sup>3</sup> normale Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (Basität II)
Säurezahl. . . .	948	949

Nach Bestimmung der Säurezahl wurde dieselbe Flüssigkeit mit normaler alkoholischer Kalilauge erhitzt, es wurde aber dazu keine Kalilauge verbraucht, folglich ist in dem Körper keine Estergruppe enthalten.

Aus diesen Versuchen kann man mit Sicherheit schließen, daß in dem trockenen Reaktionsgemische nur Bernsteinsäure enthalten ist.

Bei der Einwirkung also von Natriummethylat auf Äthylsuccinat unter den oben erwähnten Bedingungen zum Zwecke der Vertretung der  $C_2H_5$ -Gruppe durch die  $CH_3$ , findet Verseifung des Esters statt und nur ein kleiner Teil desselben wird in den Methylester verwandelt und dies nicht vollständig, sondern halb, indem sich die Estersäure



bildet.

Diese Verseifung aber hat mich sehr befremdet, um so mehr weil, wie bekannt, derselbe Ester, also Äthylsuccinat, bei langem Erhitzen<sup>1</sup> mit Natriumäthylat sich nicht verseift, sondern in den Succinylbernsteinsäureäthylester sich verwandelt. Geht vielleicht dem Alkylersatz eine Natriumsalzbildung voraus? Um dies zu entscheiden und auch die vollständige Vertretbarkeit des Alkyls auch bei diesem Ester zu vollbringen, führte ich einen zweiten Versuch so aus wie bei der Darstellung von Succinylbernsteinsäureester, nur statt  $C_2H_5ONa$  verwendete ich  $CH_3ONa$ .

## II. Zweiter Versuch mit Äthylsuccinat.

35 g Äthylsuccinat wurden mit der Lösung von 9.8 g Natrium in 250  $cm^3$  Methylalkohol in einem Rundkolben gemischt und 40 Stunden lang auf dem Wasserbad<sup>2</sup> am Rückflußkühler erhitzt. Es bildete sich auch hier wie beim ersten Versuche reichlich ein dicker Niederschlag, der sich am zweiten Tage wesentlich verminderte. Nun wurde der Kolbeninhalt in eine Schale auf dem Wasserbad soweit wie möglich verdampft, dann wenig Wasser zugesetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und filtriert. Das saure Filtrat wurde nun bis zur Trockene verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, wobei sich reichlich Natriumsulfat aus-

<sup>1</sup> Hermann, *Annalen der Chemie*, 211, 306. — v. Beyer und Noyes, *Berichte der Deutschen chem. Ges.*, 22, 2168.

<sup>2</sup> Die Originalangabe (l. c.) erwähnt ein 40stündiges Erhitzen bei 110°, da ich aber nicht Äthyl- sondern Methylalkohol benützte, glaubte ich auch die Wasserbadtemperatur genügend, um so mehr, da vom Rückflußkühler der Methylalkohol beständig und stark floß.

schied. Aus dem Filtrat schieden sich weiße, glänzende Krystalle, welche keine saure, im Gegenteil eine schwach alkalische Reaktion besaßen, in Wasser leicht löslich waren und beim Verbrennen einen kleinen Rückstand aus Natriumcarbonat hinterließen.

Diese Krystalle wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit Äther geschüttelt. Die ätherische Schicht hinterließ eine weiße, krystallinische Substanz, welche bei 180° schmolz und sauer reagierte.

0.6475 g der bei 100° getrockneten Substanz brauchten zur Neutralisation 11.00 cm<sup>3</sup> normale Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet für Bernsteinsäure
Säurezahl ...	950.8	949

Dieselbe Flüssigkeit nach der Säurezahlbestimmung wurde mit Chlorbariumlösung versetzt und das gebildete Bariumsalz gut ausgewaschen, getrocknet und analysiert, gab folgende Zahlen.

0.566 g lieferten 0.517 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.304 g Ba.

	Gefunden	Berechnet für Bariumsuccinat
Ba .....	53.70%	54.15%

Es folgt daraus, daß die ursprünglichen, glänzenden Krystalle aus bernsteinsaurem Natrium bestanden und die aus ihnen nachträglich gewonnene Säure die Bernsteinsäure ist.

Das Filtrat von Natriumsuccinat wurde auf dem Wasserbade nach Zusatz von etwas Schwefelsäure bis zur Trockene verdampft und der Rückstand in der Wärme mit Äther, dann mit absolutem Alkohol extrahiert. Beide Auszüge hinterließen nach Verdampfen der Lösungsmittel eine und dieselbe krystallinische, sauer reagierende und bei 180° schmelzende Substanz. Diese wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und resultierten so 10 g eines weißen, nadelförmig krystallinischen Körpers, welcher bei 185° schmilzt und folgenderweise untersucht wurde:



- a) 0.2696 g der Substanz lieferten 0.4017 g CO<sub>2</sub> und 0.1225 g H<sub>2</sub>O  
 b) 0.2830 g der Substanz lieferten 0.4273 g CO<sub>2</sub> und 0.1310 g H<sub>2</sub>O

## Prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
C .....	40.620%	41.100%	40.700%
H .....	5.05	5.15	5.08
O .....	54.33	53.75	54.22
	100.00	100.00	100.00

0.112 g der Substanz brauchten zur Neutralisation 1.85 cm<sup>3</sup> normale Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (Basität I)
Säurezahl....	925	949

Die wässrige Lösung der Substanz wurde mit normaler Kalilauge neutralisiert und einerseits mit Chlorbarium-, andererseits mit Kupfersulfatlösung versetzt. Die gebildeten Ba-, respektive Cu-Salze wurden nach gutem Auswaschen in der Luft getrocknet und analysiert.

- a) 0.2853 g des Ba-Salzes lange bei 110° erwärmt, verloren gar nicht an Gewicht, dann mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und geglüht, lieferten 0.2589 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.1529 g Ba.  
 b) 0.4235 g des Ba-Salzes in warmer verdünnter Salzsäure gelöst und dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, lieferten 0.3895 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.229 g Ba.

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ba
Ba.....	53.590%	54.080%	54.150%

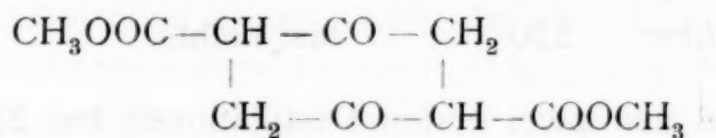
- a) 0.303 g des Cu-Salzes hinterließen beim Glühen 0.133 g CuO, entsprechend 0.1062 g Cu.  
 b) 0.485 g des Cu-Salzes hinterließen beim Glühen 0.213 g CuO, entsprechend 0.1719 g Cu.

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cu
Cu .....	35.040%	35.440%	35.190%

Folglich ist der bei 185° schmelzende Körper Bernsteinsäure.

Aus der Mutterlauge der Bernsteinsäurekrystallisation aus absolutem Alkohol hinterblieb beim Verdampfen derselben auf dem Wasserbade wenig ölförmiges Produkt, welches nach Verlauf von einigen Tagen kleine Kryställchen ausschied, die bei 155° schmolzen und höchstwahrscheinlich aus Succinylbernsteinsäuremethylester bestehen.

Bei diesem zweiten Versuch, also nach 40stündigem Erhitzen von Äthylsuccinat und Natriummethylat war zu erwarten, daß sich analog der Einwirkung von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  auf  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$  nach Hermann statt Succinylbernsteinsäureäthylester der entsprechende Methylester



bilden würde, wenn der Alkylumtausch auch bei dieser Kondensation stattgefunden hat. In der Tat hat sich aus dem Versuche herausgestellt, daß der Bernsteinsäureester vorwiegend verseift wird und vielleicht nur ein sehr kleiner Teil Succinylbernsteinsäuremethylester entstand, der bei 155° schmilzt, dessen Menge aber so klein war, daß er nicht weiter untersucht werden konnte.

### III. Versuch mit Phenyllessigsäureäthylester.

49·2 g reiner Phenyllessigsäureäthylester wurden mit der noch warmen Lösung von 6·9 g Natrium in 200  $\text{cm}^3$  Methanol versetzt und zirka 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach zirka 20 Stunden wurde Wasser zugesetzt, dann Salzsäure bis zur sauren Reaktion und das Ganze mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherschicht nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Filtrieren wurde nach Destillieren des Äthers aus einem kleinen Fraktionskölbchen destilliert. Es wurden so folgende Anteile erhalten:

200 bis 210° .....	5 $\text{cm}^3$
210 » 217 .....	6
217 » 222 .....	14

222 bis 230 ..... 11  $cm^3$   
 230 » 250 ..... 6 gleich fest werdend.

Bei der zweiten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

200 bis 210° ..... 4  $cm^3$   
 210 » 220 ..... 22 konstant bei 215°  
 220 » 230 ..... 2½  
 230 » 250 ..... 2 gleich fest werdend.

Nun wurde der Teil 210 bis 220° allein zum dritten Male destilliert und gab folgende Fraktionen:

210 bis 212° ..... 4  $cm^3$   
 212 » 220 ..... 17·5 konstant bei 215°  
 über 220 ..... fast nichts.

Das bei den zwei ersten Destillationen bei 230 bis 250° übergegangene feste Produkt hatte eine saure Reaktion, schmolz bei 76°, hatte den Geruch sowie die charakteristische Krystallform der Phenylelessigsäure und wurde nicht weiter untersucht.

Die bei der dritten Destillation erhaltene Fraktion 212 bis 220° hatte bei 15° das spezifische Gewicht 1·050.

0·2189 g dieser Fraktion lieferten 0·576 g  $CO_2$  und 0·1250 g  $H_2O$ .

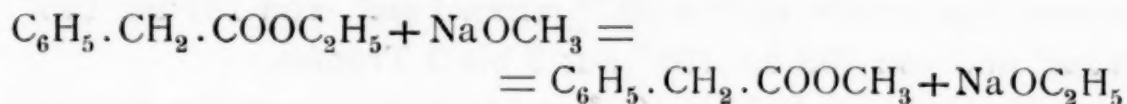
	Prozentische Zusammensetzung	Berechnet für $C_9H_{10}O_2$
C .....	71·96%	72·00%
H .....	6·85	6·66
O .....	21·19	21·34
	100·00	100·00

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der bei 212 bis 220° (konstant 215°) siedende Körper Phenylelessigsäuremethylester ist.<sup>1</sup> Folglich bei der Einwirkung von Natriummethylat auf

<sup>1</sup> Phenylelessigsäuremethylester hat nach Radriszewski (Berichte der Deutschen chem. Ges., 2, 208) das spezifische Gewicht 1·044 bei 16° und siedet bei 220°. Beide Angaben und besonders die des Siedepunktes, sind nicht ganz zutreffend, denn der Ester siedet bei 215°.



Phenyllessigsäureäthylester wird der größte Teil des letzteren in den Methylester verwandelt nach der Gleichung



und nur ein kleiner Teil des Esters wird verseift.

#### IV. Versuch mit Äthylbenzoat.

35 g Äthylbenzoat wurden mit der noch warmen Auflösung von 5.4 g Natrium in 200 cm<sup>3</sup> Methylalkohol versetzt. Es bildete sich sofort ein reichlicher, weißer Niederschlag und das Ganze erstarrte zu einer festen, amorphen Masse. Ein kleiner Teil derselben, in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, gab einen krystallinen Niederschlag, der bei 120° schmolz und folglich aus Benzoesäure bestand, d. h. der Ester war zum größten Teil verseift.

Die erstarrte Masse wurde nun mit Methylalkohol versetzt und in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbad erhitzt, nach Verlauf jedoch von 2 Stunden vermehrte sich noch die Krystallmasse und ein zweiter sowie ein dritter Zusatz von Methylalkohol war nötig. Nach 10 Stunden war der Inhalt der Flasche fast ganz fest, ohne daß sich eine Spur von Methylalkohol verflüchtigt hat. Nun wurde Wasser bis zur Lösung und Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt. Diese starke Verseifung entmutigte mich, ich hielt diesen Versuch als mißlungen und, inzwischen mit anderen Estern beschäftigt, ließ ich den Kolben so zirka 6 Wochen bei Seite. Als ich später bei anderen Estern auch eine teilweise Verseifung bemerkte, entschloß ich mich wieder, den Inhalt des Kolbens zu untersuchen, um so mehr da derselbe einen intensiven charakteristischen Benzoesäureestergeruch besaß.

Zu diesem Zwecke wurde der Kolbeninhalt mit Äther zweimal geschüttelt. Die Ätherschicht hinterließ eine saure Flüssigkeit, welche stark nach Benzoeester roch und gleich nach Erkalten zu einer butterartigen Masse erstarrte, welche bei 120° schmolz und aus Benzoesäure besteht. Zur Trennung wurde die Masse mit Wasser und Natriumbicarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion geschüttelt, dann mit Äther extrahiert. Die Äther-

schicht hinterließ einen Rückstand (zirka  $10\text{ cm}^3$ ), welcher aus einem kleinen Destillierkölbchen sehr vorsichtig fraktioniert wurde. Ich erhielt so bis  $187^\circ$  zirka  $1\text{ cm}^3$ , von  $187$  bis  $193^\circ$   $8\text{ cm}^3$  und von  $193$  bis  $195^\circ$  nur 2 bis 3 Tropfen.

Die Fraktion  $187$  bis  $193^\circ$  stellte sich als reinstes Methylbenzoat heraus, denn er hat bei  $16^\circ$  das spezifische Gewicht  $1.091$  und folgende Zusammensetzung:

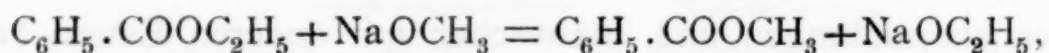
$0.217\text{ g}$  Substanz lieferten  $0.5600\text{ g CO}_2$  und  $0.1165\text{ g H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$
C .....	$70.42\%$	$70.59\%$
H .....	$5.96$	$5.88$
O .....	$23.62$	$23.53$
	$100.0$	$100.0$

Nach Strohmänn (J. pr. [2], 36, 4) hat das Methylbenzoat bei  $15^\circ$  das spezifische Gewicht  $1.103$  und siedet bei  $195.5^\circ$ .

Ein kleiner Teil derselben Fraktion mit Natronlauge gekocht und dann mit Salzsäure versetzt, schied eine krystallinische Substanz aus, welche bei  $120^\circ$  schmolz und aus Benzoesäure bestand.

Aus allen diesen Ergebnissen geht unzweifelhaft hervor, daß auch hier ein Alkylumtausch stattgefunden hat nach der Gleichung:



gleichzeitig aber findet eine starke Verseifung des Esters statt.

Sehr wichtig ist bei diesem Versuche, daß der Alkylumtausch nicht nur bei Estern, welche  $=\text{CH}_2$ -Gruppen benachbart mit Carboxylen oder negativen Gruppen und durch Natrium ersetzbares Wasserstoffatom haben, sondern auch bei Estern, wie das Äthylbenzoat, welche keine solche Gruppen enthalten, anwendbar ist.

# Zur Zerlegung des Ytterbiums

von

C. Auer v. Welsbach,

k. M. k. Akad.

Herr Urbain hat meine im vorigen Jahre unter obigem Titel erschienenen, streng sachlich gehaltenen Ausführungen kürzlich mit einer Erwiderung<sup>1</sup> bedacht, die ich ihres in der Streitsache selbst belanglosen Inhaltes wegen ruhig übergangen hätte, wenn nicht am Schlusse einige Bemerkungen eingeflochten wären, die trotz ihrer umschriebenen Art, doch nur als eine Verdächtigung aufgefaßt werden können.

Diese Herausforderung soll nicht unbeantwortet bleiben.

Das auf meine Arbeit »Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente« bezügliche Referat<sup>2</sup> enthält als Atomgewicht des Cassiopeiiums die Zahl 174·54, während in der Arbeit selbst 174·23 angegeben erscheint. Herr Urbain stellt diese Zahlen einander gegenüber und präsentiert das Ganze so, als hätte ich guten Grund gehabt, in meinen Ausführungen des Referates nicht mehr zu gedenken.

Das muß jedem in die Sache nicht Eingeweihten die Vermutung nahelegen, als wären später, vielleicht während des Druckes, irgendwelche die tatsächlichen oder ziffermäßigen Angaben betreffenden Korrekturen vorgenommen worden. Demgegenüber stelle ich fest, daß in der am 19. Dezember 1907 der kaiserl. Akademie der Wissenschaften übergebenen Arbeit »Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente«<sup>3</sup> die Zahl 174·23 als Atomgewicht des Cassiopeiiums bereits enthalten war, und zwar als Mittel von drei Bestimmungen, deren Werte gleichfalls angegeben waren.

Die im Referate genannte Zahl ist auf einen Schreibfehler zurückzuführen, dessen Richtigstellung in der Korrektur leider übersehen worden ist und auf den ich erst später, nach Veröffentlichung meiner Arbeit, aufmerksam geworden bin. Was die Verzögerung im Erscheinen der Arbeit anbelangt, so hing diese lediglich mit den Schwierigkeiten zusammen, die sich der Reproduktion der Spektraltafeln entgegengestellt hatten.

In Ergänzung der oben gemachten Angaben sei noch bemerkt, daß ich die erste der in die Arbeit aufgenommenen Atomgewichtsbestimmungen des Cassiopeiiums im Oktober 1905, die beiden anderen anderthalb Jahre später, d. i. im März 1907, ausgeführt habe.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. XXXI, H. 6, Juni 1910.

<sup>2</sup> Akad. Anzeiger, Jahrg. 1907, Nr. XXVII.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. XXIX, H. 2, Februar 1908.



# THE HISTORY OF THE

The history of the world is a long and tedious story, but it is one that is full of interest and variety. It is a story of the struggles of the human race, of the triumphs of the great leaders, and of the sufferings of the common people. It is a story that is full of lessons for the present and for the future. It is a story that is full of hope and of faith. It is a story that is full of love and of kindness. It is a story that is full of the best of what is in the human heart.

THE HISTORY OF THE

## Über das Balanophorin.

(I. Mitteilung)

von

**M. Simon.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1910.)

Das Balanophorin ist ein Pflanzenstoff, der in den Balanophoren vorkommt, z. B. in *Balanophora elongata*, *Balanophora globosa* etc. Diese Schmarotzerpflanzen werden häufig in Java angetroffen.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab mir Herr Prof. Heinricher, hier. Er war es auch, der mir in liebenswürdiger Weise durch Herrn Prof. M. Treub, Chef des Agrikulturdepartements zu Buitenzorg auf Java, das nötige Material versorgte. Ich spreche beiden Herren hiermit meinen besten Dank für ihre Bemühungen aus.<sup>1</sup>

### Literatur.

Hauptsächlich in botanischer Beziehung wurde über die Balanophoren gearbeitet. Zuerst schrieb Göppert 1841 über den Bau der Balanophoren sowie über das Vorkommen von Wachs in ihnen (Nov. Act. acad. Caes. Leop.-Carol. Naturae Curiosorum vol. XVIII. Supplem. I.). Dann erschien im Jahre 1847 eine zweite Abhandlung von ihm zur Kenntnis der Balanophoren (l. c., tom. XXII). Später im Jahre 1869 hat Beccari sich damit befaßt; er schrieb: »Illustrazione di nuove specie di piante Bornensi. Balanophorae« (Nuovo Giornale Botanic. Italian., Vol. I). In letzter Zeit wurde dieses Thema in ausführlicher Weise von Herrn Prof. Heinricher und unter

<sup>1</sup> Prof. Treub ist leider am 3. Oktober l. J. verstorben.

seiner Anleitung von seinem Assistenten Herrn Dr. Strigl bearbeitet. Es erschien von Heinricher »Beiträge zur Kenntnis der Gattung *Balanophora*« (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 116) und »Van Tieghem's Anschauungen über den Bau der Balanophorenknolle« (l. c., Bd. 117). Strigl lieferte: »Der anatomische Bau der Knollenrinde von *Balanophora*« (l. c., Bd. 116) und »Der Thallus von *Balanophora*« (l. c., Bd. 117).

In chemischer Hinsicht ist wohl nur die Arbeit Theodor Poleck's von Bedeutung; er schrieb über die chemische Untersuchung des wachsähnlichen Bestandteiles der *Balanophora elongata* (Nov. Act. acad. Caes. Leop.-Carol., Naturae Curiosorum tom. XXII, 1847). Poleck berichtet darin, daß diese Parasitengattung von den Einheimischen geradezu als Kerze verwendet wird. Göppert gab 1841 den Namen Balanophorin für die wachsähnliche Substanz der Balanophoren. Dieselbe ist in Äther löslich und kann damit ausgezogen werden. Im Wasserbad erhitzt, wird das Wachs oder Harz durchsichtig und gelblich. Die Substanz ist etwas klebrig und hat schwachen balsamischen Geruch. Sie wurde auch mit Wasser destilliert, wobei das Destillat den Geruch des Harzes annahm. Unlöslich in Wasser, sehr wenig in wässrigem Alkohol, wird das Harz in größerer Menge von absolutem Alkohol aufgenommen, scheidet sich aber beim Abkühlen der erwärmten Lösung wieder aus. Auch in ätherischen und fetten Ölen sowie in Schwefelkohlenstoff löst sich die Substanz. In Ammoniak unlöslich, ebenso in verdünnter Kalilauge, wird das Harz auch von konzentrierter Lauge beim Kochen nicht zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich in der Wärme und kann durch Wasser wieder gefällt werden; Vitriolöl verkohlt es bei längerem Erhitzen. Poleck machte auch mit der durch Äther gereinigten Substanz Verbrennungsanalysen und fand in zwei Proben einmal 79·46% Kohlenstoff und 11·28% Wasserstoff und dann 79·72% Kohlenstoff und 11·20% Wasserstoff. Er berechnet daraus für die Substanz die Formel  $C_{12}H_{20}O$ , welche 80·00% Kohlenstoff und 11·11% Wasserstoff verlangt. Poleck untersuchte weiter das Verhalten der Substanz zur Salpetersäure, konnte aber wegen Mangel an Material die



erhaltenen Produkte nicht vollständig prüfen. Zum Schluß spricht er die Substanz als Harz an und vergleicht sie mit Analysen anderer Harze wie Euphorbium, Mastix, Elemi, Bienenwachs und Japanwachs, die ähnliche Prozentzahlen von Kohlenstoff und Wasserstoff zeigen.

Erwähnt möge noch werden, daß Göppert (a. a. O.) den ungemeinen Reichtum an der wachsartigen Substanz in den untersuchten Balanophoren besonders hervorhebt.

### **Herstellung des Rohbalanophorins und Reinigungsversuche desselben.**

Das Material kam direkt von Java in einem verlöteten Blechkasten, worin die Knollen in Alkohol eingelegt waren. Der Kasten befand sich zum Schutze noch in einer starken Holzkiste.

Die Knollen wurden von anhängender Erde durch Abbürsten möglichst befreit und darauf in dünne Scheiben geschnitten, um sie dann an der Luft trocknen zu lassen. Die geschnittene getrocknete Menge betrug 1560 g. Die Scheiben wurden nun zerkleinert und darnach der Extraktion unterworfen.

Als Extraktionsapparat wurde ein solcher von Guérin mit geringen Abänderungen benützt. Abbildung und Beschreibung davon findet sich in der Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 19, 472, oder auch Zentralblatt, 3. Folge, 11, 189 (1880).

Als Extraktionsmittel diene frisch destillierter Äther. Da das Material sehr reich an Balanophorin ist, wurde das grobe Pulver erst in einem großen Kochkolben zweimal mit Äther (am Rückflußkühler) ausgekocht, dann nach Filtration des Extraktes der noch an dem Pulver haftende Äther abdestilliert und das Material darauf in den Apparat gebracht. Bei geschlossenem Abflußrohr wurde nun der Äther einen halben bis einen Tag darauf einwirken gelassen und, nachdem dann der Äther in den Siedeballon abgelassen war, mit der Extraktion in der Wärme begonnen. Diese nahm einen Tag in Anspruch und zur Aufarbeitung des Materials konnte der Apparat fünfmal

beschickt werden. Die ätherischen Lösungen wurden in einem größeren Erlenmeyerkolben gebracht und vom Äther durch Destillation so weit wie möglich befreit. Die Rückstände wurden dann in einer Porzellanschale gesammelt und am Wasserbade erwärmt, um die Ätherreste zu entfernen. Die Ausbeute an Rohbalanophorin betrug 1010 g; das sind rund 65%.

Die Rohsubstanz bildet nach dem Erkalten eine graubraune Masse. Die Farbe rührt her von beigemengten erdigen und pflanzlichen Teilchen. Um dieselben wegzubringen, wurde der Rohstoff filtriert. Dazu wurde ein Heißwassertrichter verwendet, der mit einem Rückflußkühler versehen war und Tag und Nacht sich im Gange befand. Die abfließende Substanz wurde in kleinen Porzellanschalen aufgefangen. Das Filtrieren ging sehr langsam; es dauerte vier Monate.

Die filtrierte Substanz ist klar und von honiggelber Farbe, erstarrt langsam, wobei sie ein wachsähnliches Aussehen annimmt, und ist in der Kälte spröde. Durch die Handwärme wird sie sehr bald weich und klebrig und zieht dann Fäden so dünn wie Seide.

Zur Reinigung wurden 23 g Rohsubstanz mit 400 cm<sup>3</sup> Alkohol am Rückflußkühler gekocht, dann vom Reste abfiltriert und zur Krystallisation in den Eiskasten gestellt. Der Rest wurde wieder mit 400 cm<sup>3</sup> Alkohol behandelt und im ganzen wurden 3200 cm<sup>3</sup> Alkohol bis zur völligen Lösung benötigt; ein Teil der Substanz löst sich somit in etwa 140 Teilen Alkohol von beiläufig 95%.

Die Menge der gereinigten Substanz betrug 17 g. Diese wurde nun in Aceton am Wasserbad gelöst, filtriert und wieder in den Eiskasten zum Abkühlen gestellt. Zur Lösung wurden im ganzen 850 cm<sup>3</sup> Aceton gebraucht; die Löslichkeit ist hier also etwa 1 : 50.

Die abgeschiedene Substanz zeigt nach dem Absaugen und Trocknen ein weißes Pulver, welches aber auch unter dem Mikroskope keine deutlichen Krystalle erkennen läßt, sondern nur Körner bildet. Auch Versuche mit recht langsamem Abkühlenlassen hatten keinen besseren Erfolg.

Eine genaue qualitative Prüfung dieser Substanz zeigte, daß sie nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, zu denen

noch als Ergebnis der Elementaranalyse (aus dem Defizit von 100%) sich Sauerstoff gesellt.

Zwei Verbrennungsanalysen des soweit gereinigten Stoffes mögen angeführt sein:

- I. 0·2923 g Substanz gaben 0·8430 g CO<sub>2</sub> und 0·2841 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2582 g Substanz gaben 0·7440 g CO<sub>2</sub> und 0·2522 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen gefunden:

	I.	II.
C .....	78·65	78·58
H .....	10·77	10·84

Hierauf wurde die Substanz noch zweimal aus Aceton umkrystallisiert und eine Elementaranalyse gemacht (I) und nach weiterer dreimaliger Krystallisation wurde eine zweite Verbrennung ausgeführt (II). Die Resultate sind die nachfolgenden:

- I. 0·2578 g Substanz gaben 0·7565 g CO<sub>2</sub> und 0·2617 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2733 g Substanz gaben 0·7994 g CO<sub>2</sub> und 0·2785 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O
C .....	80·02	79·76	80·00
H .....	11·28	11·30	11·11

Diese Analysen stimmen mit den von Th. Poleck angegebenen (siehe oben) sehr gut überein.

Außer den von Poleck angegebenen Lösungsmitteln für das Balanophorin sind noch zu nennen: Petroleumäther, Benzin, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Als Reinigungsversuch wurde auch eine Destillation im Dampfstrom durchgeführt. Zu dem Zweck wurden zirka 6 g Substanz durch 6 Stunden im Dampfstrom destilliert. Es wurden dabei sechs Kolben voll Destillat aufgefangen; die Kolben hatten einen Inhalt von 250 bis 400 cm<sup>3</sup>. Dieses Destillat war trüb, hatte einen eigenen Geruch und schied später einzelne kleine Flocken ab; von der Substanz ging also hierbei nichts Nennenswertes über. Der Rückstand im Siede-



kolben wurde durch Absaugen des Wasserdampfes unter Erwärmen auf dem Wasserbade getrocknet und dann dreimal aus Aceton umkrystallisiert.

Die Substanz ist dann, wie aus der Verbrennung hervorgeht, von der gleichen Reinheit, wie selbe durch Alkohol- und dreimalige Acetonkrystallisation erhalten wurde.

0·2577 g Substanz gaben 0·7441 g CO<sub>2</sub> und 0·2552 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen gefunden:

C .....	78·73
H .....	10·98

Der Schmelzpunkt des reinen Balanophorins liegt zwischen 56 bis 57° C. Dabei bildet es eine wasserklar farblose Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycerins, die erst allmählich unter Trübwerden erstarrt, um schließlich wie weißes Wachs zu erscheinen.

Bei höherem Erhitzen brennt dieser Stoff, wie schon erwähnt, mit helleuchtender Flamme und verbreitet dabei einen eigentümlichen Geruch, der mit Akroleindämpfen verwechselt werden kann. Um nun festzustellen, ob Akrolein dabei ist oder nicht, wurden die Dämpfe von stark erhitztem Balanophorin in fuchsinschweflige Säure geleitet. Diese wurde aber nicht rot gefärbt, auch bei einem zweiten Versuche nicht, wo zum Balanophorin etwas saures schwefelsaures Kali zugesetzt worden war. Auch gaben die in Wasser geleiteten Dämpfe mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel. Es bildet sich somit beim Erhitzen von Balanophorin kein Akrolein.

#### Versuche zur Zerlegung des Balanophorins.

Wie Poleck bemerkt, wird die Substanz weder durch verdünnte noch konzentrierte Lauge zersetzt und von mir angestellte Versuche mit alkoholischer  $\frac{1}{10}$ - und  $\frac{1}{2}$ -KHO ergaben weder eine Säurezahl, noch auch konnte eine Verseifungszahl erhalten werden. Ebenso konnte das Balanophorin mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge in einem zugeschmolzenen Glasrohr, welches stundenlang im Schießofen auf zirka 140° C. erhitzt war, nicht zersetzt werden.

Nach vielen anderen vergeblichen Versuchen gelang es endlich, auf zwei Wegen das Balanophorin zu zersetzen. Den einen Weg bildet die Destillation im luftverdünnten Raum, den zweiten die Kalischmelze.

Zur Destillation im Vakuum wurde der Fraktionskolben mit einem Thermometer und einer Kapillare versehen, durch welche gewaschene und getrocknete Kohlensäure zutrat. Als Vorlage diente eine solche nach Brühl.

Zum ersten Versuche wurden etwa 30 g Rohbalanophorin verwendet. Die Destillation der Substanz beginnt, nachdem noch Ätherreste unter Aufschäumen entwichen waren, bei 275°. Beim Steigen der Temperatur bis 300° geht eine erst weiße, später gelbliche, krystallisch erstarrende Masse über. Destilliert man weiter, so folgt darauf eine dünnflüssige, leicht erstarrende Substanz, die einem Harze — etwa Kolophonium — ähnelt; die Temperatur bleibt dabei 350°. Der Rest im Fraktionskolben ist dunkel gefärbt.

Der bei diesem Versuche bis zu 300° übergegangene Teil wurde nochmals im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge dieser neuerlichen Destillation ging bei 240 bis 250° über und betrug 10 g. Die erhaltene Substanz ist in Alkohol sehr leicht löslich und wurde daraus einmal umkrystallisiert, wobei 7 g schön krystallisiertes Produkt erhalten wurden. Die Krystalle sind glänzende Schuppen, welche dem Aussehen nach an Borsäure oder Naphthalin erinnern. In Kalilauge wie auch in Sodalösung ist diese Substanz leicht löslich und aus der Lösung durch eine Mineralsäure wieder fällbar; auch zeigen die Krystalle, auf Lackmuspapier gepreßt, schon saure Reaktion. Daher wurde das Produkt als eine Säure angesprochen.

Der höher übergegangene Teil der Zersetzung im luftverdünnten Raume wurde auch nochmals einer solchen Destillation unterworfen. Die Hauptmasse geht dabei zwischen 350 und 370° über und bildet eine gelbe durchsichtige und spröde Substanz, welche leicht löslich in Äther, Chloroform und Essigäther ist. In Alkohol ist sie schwerer löslich. Behandelt man die Substanz unter Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge, so gibt das Filtrat davon nach dem Ansäuern mit Salzsäure

kaum eine Trübung; es kann also wohl von der oben erwähnten Säure nichts mehr enthalten sein.

Später wurde noch ein größerer Versuch mit einer solchen Destillation gemacht, wobei 91 g Rohbalanophorin in Verwendung kamen. Hier zeigte das Manometer 19 mm Druck. Das Sieden begann hier bei 242°, die Säure ging bis 262° fort (31 g), eine Mischung von Säure und harzartiger Substanz destillierte von 262 bis 324° und fast reine harzartige Substanz floß dann bis zu 340° ab. Die Dauer der ganzen Destillation betrug 8½ Stunden.

Um aus dem zweiten Teile der Destillation die Säure zu gewinnen, wurde die Masse mit Alkohol (am Rückflußkühler) erwärmt, dann abkühlen gelassen, wobei außer dem verbliebenen Reste der harzartigen Substanz noch etwas davon gelöst sich am Boden des Kolbens absetzt. Darauf wurde filtriert und das Filtrat stark eingeeengt, wonach beim Abkühlen die Säure auskrystallisiert. Auf diese Weise wurden noch 13 g Säure gewonnen, während die harzartige Substanz 8 g wog. Der dritte Teil der Destillation ergab 29 g Harzsubstanz.

Die Säure von der ersten Fraktion (31 g) wurde in einem Kolben mit Alkohol behandelt und lieferte bei der ersten Krystallisation 12 g reines Produkt in schönen blättrigen Krystallen. Unterwirft man diese reine Säure einer Destillation im Vakuum, so liegt ihr Siedepunkt bei 18.5 mm Druck konstant bei 226 bis 227°. Es gingen dabei 7.7 g über, welche nach dem Erstarren ganz das Aussehen von Stearin hatten. Im übrigen wurden noch aus der Mutterlauge von obiger Krystallisation und aus der von der zweiten Fraktion erhaltenen Säure im Vakuum 14 g reines Produkt gewonnen.

Von der Kalischmelze sollen folgende Versuche angeführt werden:

Nach einer Vorprobe (mit 2 g Substanz) wurden 20 g filtriertes Rohbalanophorin mit 70 g Ätzkali im Silbertiegel geschmolzen. Ein Thermometer mit Silberhülse diente zugleich als Rührer. Zuerst schwimmt das geschmolzene Balanophorin auf dem Kali, dann tritt eine Reaktion ein, wobei sich eine braune klumpige Masse bildet, welche sich vom überschüssigen Kali trennt (bei 150°). Erhitzt man höher, so tritt Schäumen



ein (bei  $210^{\circ}$ ), nach dem Abkühlen aber scheidet sich wieder die Masse vom Kali. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser, welches mit Alkohol (etwa 1 : 10) versetzt ist, gebracht. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad und erfolgter Abkühlung fügt man zur Klärung Äther hinzu und gibt das Ganze in einen Scheidetrichter. Der Äther, welcher noch mit Wasser — nach Abfließenlassen der unteren Schicht — ausgeschüttelt wird, enthält die nicht sauren Bestandteile, während die Säure an Kalium gebunden im wässerigen Teil und dem Wasser, womit der Äther ausgeschüttelt wurde, verbleibt.

Um nun die Säure zu gewinnen, wurde der wässrige Teil vereint mit dem Wasser, womit der Äther ausgeschüttelt wurde, auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung der Alkohol- und Ätherreste erwärmt, dann in einen Kolben gespült und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die ausgefallene Säure wurde abgesaugt, dann dreimal aus Alkohol krystallisiert und hierauf noch in verdünnter Kalilauge gelöst, mit Schwefelsäure gefällt und nochmals aus Alkohol krystallisiert. Diese Säure ist, wie später gezeigt werden wird, die gleiche wie die durch Vakuumdestillation erhaltene.

Von dem in Äther gelösten Teil der Zersetzung mit Kali wurde dieser abdestilliert, wobei eine weißliche Masse zurückbleibt, aus welcher mit Aceton eine krystallisierte Substanz erhalten werden konnte. Der Rückstand aus Äther wog  $10.5\text{ g}$  bei  $20\text{ g}$  zersetztem Balanophorin.

Mit der Kalischmelze wurde noch ein Versuch in größerem Maßstabe gemacht, wozu  $100\text{ g}$  Rohbalanophorin und  $300\text{ g}$  Kalihydrat verwendet wurden. Zur Zersetzung des gebildeten Salzes wurde hierbei Salzsäure statt Schwefelsäure genommen. Infolge eines größeren Verlustes können die Gewichtsangaben über die erhaltenen Zersetzungsprodukte nur ganz beiläufige sein. Die gewonnene Säure betrug  $47.2\text{ g}$ , woraus  $16\text{ g}$  reines Produkt durch Alkoholkristallisation erhalten wurden. Die in der Mutterlauge verbleibende Säure kann am besten durch Destillation im luftverdünnten Raume rein erhalten werden oder durch Überführen derselben in den Methylester und nachfolgende Verseifung.

Aus dem Äther von diesem Versuche wurden 41·5 g des zweiten Zersetzungsproduktes vom Balanophorin erhalten.

#### Von der aus dem Balanophorin erhaltenen Säure.

Wie schon oben erwähnt, läßt sich die Säure sowohl aus den Produkten der Vakuumdestillation wie auch aus denjenigen der Kalischmelze schön krystallisiert erhalten. Als Lösungsmittel dazu diente der Alkohol; auch Benzol liefert schöne Krystallisationen.

Die Säure hat — auf beiden Wegen hergestellt — einen Schmelzpunkt von 62·5° und siedet bei 18·5 mm Druck bei 226 bis 227°. Bei einer anderen Destillation, wo ein Druck von 55 mm erreicht wurde, lag der Siedepunkt bei 246 bis 248°.

Um zu sehen, ob es eine gesättigte oder ungesättigte Verbindung ist, wurde eine kleine Probe in Wasser suspendiert und mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat und Soda geschüttelt. Die violette Farbe des Permanganats blieb aber bestehen, ebenso wie bei einer zweiten Probe, welche mit verdünntem Bromwasser versetzt war, die Gelbfärbung durch das Brom nicht verschwand. Es liegt also eine gesättigte Säure vor.

Von den nun folgenden Elementaranalysen möge eine hier angeführt werden:

0·2506 g Substanz gaben 0·6708 g CO<sub>2</sub> und 0·2735 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

C .....	72·98
H .....	12·13

Diese und andere Analysen würden auf eine Tridecylsäure C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> schließen lassen, welche einer Berechnung von 72·89% Kohlenstoff und 12·14% Wasserstoff entspricht.

Als jedoch Titrationen mit der Säure vorgenommen wurden, wurde stets weniger Lauge verbraucht, als die Berechnung aufwies. Ebenso gaben die Bestimmungen der Basen in mit der Säure hergestellten Salzen Resultate, die nicht in Einklang zu bringen waren mit einer Tridecylsäure.

Nach verschiedenen Versuchen wurden brauchbare Werte der Elementaranalyse erhalten, die mit den Titrations und den Bestimmungen der Metalle in den Salzen zusammenstimmten, sobald die Substanz mit Kupferoxyd gemischt verbrannt wurde.

Die Säure wurde daraufhin als Palmitinsäure angesprochen.<sup>1</sup> Die Analysen lieferten folgende Resultate:

- I. 0·3106 g Substanz gaben 0·8534 g CO<sub>2</sub> und 0·3588 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2038 g Substanz gaben 0·5591 g CO<sub>2</sub> und 0·2304 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·1998 g Substanz gaben 0·5491 g CO<sub>2</sub> und 0·2258 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
C .....	74·93	74·83	74·97	75·00
H .....	12·81	12·56	12·56	12·50

Weiters wurde eine Verbrennung von Säure ausgeführt, die bei der Kalischmelze gewonnen worden war.

0·3422 g Substanz gaben 0·9403 g CO<sub>2</sub> und 0·4013 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
C .....	74·94	75·00
H .....	12·73	12·50

Da der Schmelzpunkt und auch die Elementaranalyse der Säure gleich ist, sei sie auf dem einen oder dem anderen Wege hergestellt, so ist es wohl die gleiche Substanz, die dabei erhalten wird.

Auch das Molekulargewicht wurde zu bestimmen versucht. Nach mehreren Versuchen konnte mit Chloroform noch am ehesten ein Resultat erreicht werden.<sup>2</sup> Das Ergebnis dieser Bestimmung war das folgende:

<sup>1</sup> Auch reine Palmitinsäure von der Firma Kahlbaum in Berlin lieferte, nur auf diese Weise verbrannt, brauchbare Werte.

<sup>2</sup> Nach Beckmann's Methode.



## Konstante für Chloroform = 36.

Menge des Chloroforms	Gewicht der Substanz	Beobachtete Temperaturerhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$
27·10	0·3282	0·18	242	256
27·10	0·7134	0·34	278	

Schließlich wurden noch einige Titrations vorgenommen, welche gleichzeitig zur Bestätigung der Bestimmung des Molekulargewichtes dienen sollen. Als Resultat wurde erhalten:

- I. 1·3030 g Substanz brauchten zur Neutralisation 0·2846 g Kalihydrat.  
Von einer Krystallisation aus Benzol.
- II. 1·2037 g Substanz brauchten zur Neutralisation 0·2614 g Kalihydrat.  
Von einer zweiten Krystallisation aus Benzol.
- III. 0·6018 g Substanz brauchten zur Neutralisation 0·1317 g Kalihydrat.  
Von einer Krystallisation aus Alkohol.

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$
	I.	II.	III.	
Verseifungszahl (Anzahl der Milligramme KHO, die 1 g der Substanz neutralisieren)	218·4	217·2	218·8	218·7

Der Schmelzpunkt von  $62·5^\circ$  stimmt mit den Angaben über den Schmelzpunkt der Palmitinsäure ( $62$  und  $62·6^\circ$ ) gut überein.<sup>1</sup> Ebenso sind die Siedepunkte von  $226$  bis  $227^\circ$  bei  $18·5$  mm Druck und von  $246$  bis  $248^\circ$  bei  $55$  mm Druck mit den folgenden Angaben:  $215^\circ$  bei  $15$  mm und  $268·5$  bis  $271·5^\circ$  bei  $100$  mm wohl in Einklang zu bringen.<sup>2</sup>

Es liegt also hier Palmitinsäure vor und zur weiteren Bestätigung für die Annahme derselben sollen noch die dargestellten Salze und einige Analysen derselben aufgeführt werden.

<sup>1</sup> Beilstein, Handb. d. org. Chemie, 3. Aufl., I, 443 und 1. Ergänzungsband zu Beilstein's Handb., 159.

<sup>2</sup> Ibidem.

### Das Kalisalz.

Selbes wurde hergestellt durch Neutralisation der Säure mit Kalilauge. Es bildet kleine Krystalle (I und II).

Weiters wurde das Salz gewonnen aus in Ätheralkohol gelöster Säure, die mit trockenem kohlensauren Kali versetzt war. Durch langes Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich hierbei das Salz in schönen Krystallschuppen ab (III und IV).

Die Analysen ergaben:

- I. 0·2202 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd und Kaliumbichromat verbrannt, 0·5279 g CO<sub>2</sub> und 0·2146 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·2939 g Substanz gaben nach dem Verbrennen 0·0690 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- III. 0·2653 g Substanz gaben 0·0612 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- IV. 0·2403 g Substanz gaben 0·1971 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> K
	I.	II.	III.	IV.	
C .....	65·34	—	—	—	65·30
H .....	10·80	—	—	—	10·54
K .....	—	13·27	13·04	13·15	13·26

### Das Barytsalz.

Dieses wurde auf drei Arten hergestellt:

I. aus mit Kalilauge neutralisierter Säure und Chlorbariumlösung. Weißes krystallinisches Pulver;

II. Säure wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst und dann mit Chlorbarium gefällt. Krystallinisches Pulver;

III. und IV. aus freier Säure in Alkohol und essigsaurem Baryt unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Bildet Krystallschuppen.

Die Analysen lieferten:

- I. 0·2883 g Substanz gaben, verbrannt, 0·0883 g BaCO<sub>3</sub>.
- II. 0·2970 g Substanz gaben 0·0910 g BaCO<sub>3</sub>.
- III. 0·2936 g Substanz gaben 0·0894 g BaCO<sub>3</sub>.
- IV. 0·2343 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd und Kaliumbichromat verbrannt, 0·5079 g CO<sub>2</sub> und 0·2030 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{32}H_{62}O_4Ba$
	I.	II.	III.	IV.	
C .....	—	—	—	59·11	59·31
H .....	—	—	—	9·60	9·57
Ba .....	21·33	21·31	21·19	—	21·22

**Das Silbersalz.**

Zu mit Natronlauge neutralisierter Säure wurde ein Überschuß von salpetersaurem Silber gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem Waschen getrocknet. Das Salz stellt ein weißes amorphes Pulver dar, ist sehr leicht und wird beim Reiben stark elektrisch. Vom Tageslicht wird es nicht geschwärzt.<sup>1</sup> Es ist löslich in heißem Toluol und fällt daraus schon bei geringer Abkühlung als Gallerte aus. Nach dem Trocknen bildet der Niederschlag mikroskopisch-kleine verfilzte Nadeln.

Bestimmungen des Silbers gaben:

- I. 0·2993 g Substanz lieferten nach dem Verbrennen 0·0888 g Ag.
- II. 0·3040 g Substanz lieferten 0·0898 g Ag.
- III. 0·2464 g Substanz lieferten 0·0732 g Ag.
- IV. 0·2885 g Substanz lieferten 0·0864 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Ag$
	I.	II.	III.	IV.	
Ag .....	29·66	29·54	29·70	29·94	29·75

Die Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

- I. 0·2231 g Substanz gaben 0·4282 g  $CO_2$  und 0·1707 g  $H_2O$ .
- II. 0·2115 g Substanz gaben 0·4099 g  $CO_2$  und 0·1692 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Ag$
	I.	II.	
C .....	52·35	52·86	52·89
H .....	8·47	8·88	8·54

<sup>1</sup> Ebenso Heintz, Ann. d. Chemie u. Pharm., 88, 299.



Außerdem war auch das Natronsalz, das Kalksalz und das Kupfersalz hergestellt worden, von denen die durchgeführten Bestimmungen der Metalle mit den betreffenden Salzen der Palmitinsäure zusammenstimmten. Vom Kupfersalz wäre zu erwähnen, daß sich selbes in Benzol ziemlich gut beim Erwärmen löst und beim Erkalten als krystallinischer Niederschlag ausfällt.

Auch wurden der Methyl- und der Äthylester noch hergestellt, von denen zum Schlusse einiges gesagt sein soll.

### Der Methylester.

Es wurden 4 g Säure und 30 g wasserfreier Holzgeist verwendet. In diese Lösung wurde HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Darauf wurde die Masse in Wasser gegossen, wobei der Ester sich oben als Kuchen abscheidet. Ohne besondere Trocknung wurde der Ester später im luftverdünnten Raume destilliert. Dabei siedet er bei 12 mm Druck bei 184°. Die Ausbeute betrug 3.3 g von 3.8 g Rohprodukt.

Der Methylester bildet eine weiße krystallinische Masse mit schwachem Geruch und hat einen Schmelzpunkt von 29°. Angegeben findet sich 28°.¹

Eine Verbrennungsanalyse lieferte folgende Daten:

0.2303 g Substanz gaben 0.6357 g CO₂ und 0.2580 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
C .....	75.29	75.55
H .....	12.46	12.59

### Der Äthylester.

Es wurden 5 g Säure und 30 cm³ absoluter Alkohol genommen und im übrigen wie beim Methylester verfahren. Der abgeschiedene Kuchen wurde hier in Äther gelöst und mit CaCl₂ behandelt, bevor die Vakuumdestillation ausgeführt

¹ Beilstein, l. c.

wurde. Sein Siedepunkt bei 10 mm Druck ist 191°. Angegeben ist 184·5 bis 185·5° bei 10 mm.<sup>1</sup>

Die Rohausbeute an Ester betrug 5 g, reiner Ester wurden 4·3 g erhalten. Er bildet wie der Methylester eine rein weiße krystallinische Masse, die bei 25° schmilzt und dabei einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch hat. Die Angaben des Schmelzpunktes lauten auf 24·2 und 24·0°.<sup>2</sup>

Eine Verseifung des Esters lieferte folgendes Resultat:

0·5997 g Substanz brauchten zur Verseifung 0·1186 g Kalihydrat.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
Verseifungszahl.....	197·7	197·2

Eine Elementaranalyse ergab:

0·2250 g Substanz gaben 0·6250 g  $CO_2$  und 0·2632 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
C.....	75·78	76·05
H.....	12·97	12·68

Über die anderen Zersetzungsprodukte des Balanophorins bei der Destillation im Vakuum und bei der Kalischmelze soll dann ein weiterer Teil dieser Arbeit handeln.

<sup>1</sup> 1. Ergänzungsband zu Beilstein's Handb., I. c.

<sup>2</sup> Ibidem und Beilstein's Handb., I. c.

# Über die Trennung von Kalk und Magnesia

von

Prof. Dr. Ernst Murmann, Pilsen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1910.)

Konnte ich in einer vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> eine scharfe Trennung von Kalk und Magnesia zeigen, sobald die Menge des Kalkes bereits annähernd bekannt ist, sogar bei minimalen Mengen Kalkes, so soll im folgenden eine Anzahl Versuche beschrieben werden, welche eine scharfe Trennung beider Elemente bezwecken bei beliebigem Verhältnis, ohne so viel Mühe und Aufmerksamkeit zu erfordern als die bei größeren Mengen Kalkes gute Methode von Richards. Die ersten Versuche waren ohne Erfolg, aber endlich fanden sich doch drei Methoden, die ich nunmehr als Ersatz der bisherigen Trennung durch Ammonoxalat empfehle, da diese, ohne besondere Sorgfalt ausgeführt, besonders bei relativ geringen Kalkmengen bedeutende Fehler ergibt, woher die vielen Analysendifferenzen und die vielen Versuche und Vorschriften zur Ausführung der Trennung stammen.

## I. Versuche unter Zusatz von Quecksilberchlorid.

Reiner kohlensaurer Kalk wurde lufttrocken gewogen (99·80%  $\text{CaCO}_3$ ), in einigen Tropfen Salzsäure gelöst und dann das Magnesiumchlorid in großem Überschuß zugefügt.

1. Verwendet 0·0328 g  $\text{CaCO}_3$ , 2 g krystallisiertes  $\text{MgCl}_2$ , 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salmiaklösung, 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 g  $\text{HgCl}_2$ . Das Quecksilberchlorid sollte, wie ich meinte, an Stelle von Magnesiumchlorid mitgerissen werden und dann beim Glühen sich verflüchtigen. Die Fällung geschah mit Ammonoxalat im Überschuß und kochend heiß und schließlich mit verdünntem

<sup>1</sup> Zeitschrift für analytische Chemie 1910, p. 688 bis 698.



Ammoniak bis zur Erreichung der Neutralität, durch Methylorange angezeigt. Das Calciumoxalat schied sich nur langsam ab. Nach zwei Tagen wurde abgesaugt und 0·0167 g CaO erhalten, entsprechend 0·0299 g CaCO<sub>3</sub>. Der Niederschlag war etwas magnesiumhaltig.

2. Verwendet 0·0599 g CaCO<sub>3</sub>, 2 g krystallisiertes MgCl<sub>2</sub>, 1 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salmiaklösung, 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 g HgCl<sub>2</sub>. Gefällt wurde heiß mit konzentrierter Kaliumoxalatlösung und dann mit Ammoniak bis zur Erreichung der Neutralität. Nach 4 Stunden wurde filtriert und 0·1200 g CaO erhalten, also größtenteils Magnesia.

Der Quecksilberzusatz hat sonach keine Wirkung geäußert.

## II. Versuche in essigsaurer Lösung.

3. Verwendet 0·0056 g CaCO<sub>3</sub>, 2 g krystallisiertes MgCl<sub>2</sub>, 2 g Ammonacetat, 50 cm<sup>3</sup> Wasser. Die Lösung wurde schwach essigsauer und heiß mit Ammonacetat gefällt, zuletzt mit Ammoniak neutralisiert und blieb 22 Stunden stehen. Erhalten 0·0030 g CaO, entsprechend 0·0053 g CaCO<sub>3</sub>; enthielt etwas Magnesia.

4. Verwendet 0·0746 g CaCO<sub>3</sub>, 1 g MgCO<sub>3</sub>, 2 g Ammonacetat, 50 cm<sup>3</sup> Wasser. In schwach essigsaurer Lösung heiß gefällt, dann mit Ammoniak neutralisiert, 1/2 Stunde heiß, 16 Stunden kalt gestanden. Erhalten 0·0474 g, entsprechend 0·0847 g CaO<sub>3</sub>, also stark magnesiähaltig.

## III. Versuche mit Natriumsulfat und Schwefelsäure.

5. Verwendet 0·0720 g CaCO<sub>3</sub>, 1 cm<sup>3</sup> konzentrierter Magnesiumchloridlösung, einige Tropfen Salzsäure, mit Schwefelsäure abgedampft. Der Rückstand wurde mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfat aufgenommen. Der hier zurückbleibende schwefelsaure Kalk wurde mit Wasser aufgenommen und mit Ammonoxalat gefällt. Erhalten 0·0507 g CaO, entsprechend 0·0905 g CaCO<sub>3</sub>, also wesentlich zuviel.

6. Verwendet 0·0638 g CaCO<sub>3</sub>, 1 cm<sup>3</sup> konzentrierter MgCl<sub>2</sub>-Lösung, einige Tropfen Salzsäure und etwas Wasser zusammen abgedampft, dann einige Kubikzentimeter Wasser dazugegeben und 10 g Natriumsulfat darinnen gelöst, dazu kamen dann noch 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure. Es schied sich nur wenig aus, weshalb der Versuch nicht weiter fortgesetzt wurde. Ein zweiter ähnlicher Versuch, bei dem noch wenig Alkohol zugesetzt wurde, ergab ein um 10% zu hohes Resultat.

## IV. Andere Trennungsversuche.

7. Es wurde eine Reihe qualitativer Versuche gemacht, die Chloride oder Nitrate von Kalk und Magnesia mit und ohne Zusatz des Kalisalzes derselben Säure durch Äther-Alkohol, Anilin, Pyridin, Aceton usw. zu trennen, aber ohne Erfolg.

### V. Versuche mit Anilin.

Die Überlegung, daß das Magnesiumoxalat und nicht das Doppeloxalat mit Ammon vom Calciumoxalat nach Richards eingeschlossen wird, führte mich dazu, ein nur wenig ionisiertes Salz zur Doppelsalzbildung an Stelle des Ammonoxalates anzuwenden, um so auch das Ammonchlorid, das die Dissoziation hindern soll, überflüssig zu machen, denn dieses Salz hat immer einen schwach lösenden Einfluß auf das Calciumoxalat geäußert. Das nächstliegende Salz ist da Anilinchlorhydrat.

8. Verwendet  $0.0217\text{ g CaCO}_3$ ,  $1\text{ cm}^3$  konzentrierter  $\text{MgCl}_2$ -Lösung,  $1\text{ g}$  Anilinchlorhydrat, einige Tropfen Salzsäure und  $70\text{ cm}^3$  Wasser. Die Lösung wurde mit  $\frac{1}{2}\text{ g}$  Anilinoxalat versetzt und dann heiß mit einer Emulsion von Anilin und Wasser in geringem, durch Methylorange erkanntem Überschuß versetzt. Nach 5 Minuten wurde abgesaugt, der Rückstand getrocknet und geglüht. Erhalten  $0.0118\text{ g CaO}$ , entsprechend  $0.0217\text{ g CaCO}_3$ . Spurenweise magnesia-hältig.

9. Es wurde eine Lösung I hergestellt aus  $1.0101\text{ g CaCO}_3 = 0.56566\text{ g CaO}$  und  $5\text{ g}$  krystallisiertes  $\text{MgCl}_2$  zu  $250\text{ cm}^3$  aufgefüllt. Von dieser wurden  $5\text{ cm}^3$ , entsprechend  $0.0113\text{ g CaO}$ , verwendet. Dazu kamen noch  $1\text{ g}$  krystallisiertes  $\text{MgCl}_2$ ,  $1\text{ g}$  Anilinchlorhydrat,  $50\text{ cm}^3$  Wasser und  $\frac{1}{2}\text{ g}$  Anilinoxalat. Die Fällung wurde heiß vorgenommen und nach einigen Minuten filtriert. Übrigens schied sich auch nach längerem Stehen nichts mehr ab. Erhalten  $0.0114\text{ g CaO}$  statt  $0.0113\text{ g}$ . Spurenweise magnesia-hältig.

10. Verwendet  $25\text{ cm}^3$  Lösung I,  $5\text{ g}$  Anilinchlorhydrat,  $200\text{ g}$  Wasser, die Lösung heiß mit  $1\text{ g}$  Oxalsäure und  $1\text{ g}$  Anilinchlorhydrat in  $10\text{ cm}^3$  Wasser gelöst, versetzt und dann mit einer heißen Lösung von  $1\text{ g}$  Anilinchlorhydrat und Anilin in heißem Wasser in deutlichem Überschuß versetzt. 1 Stunde auf dem Wasserbad gestanden, dann noch warm filtriert. Erhalten  $0.0552\text{ g CaO}$  statt  $0.0566\text{ g}$ ; enthielt etwas Magnesia.

11. Verwendet  $15\text{ cm}^3$  Lösung I,  $5\text{ g}$  Anilinchlorhydrat,  $100\text{ g}$  Wasser, heiß mit einer heißen Lösung von  $0.1\text{ g}$  Oxalsäure und endlich mit einer Lösung von Anilin in heißem Wasser + 1 Tropfen Salzsäure in geringem Überschuß versetzt. Erhalten  $0.0277\text{ g CaO}$  statt  $0.0339\text{ g}$ . Bis zum anderen Tag war noch viel ausgeschieden.

12. Verwendet  $15\text{ cm}^3$  Lösung I,  $1\text{ g}$  Anilinchlorhydrat,  $50\text{ cm}^3$  Wasser, heiß mit  $\frac{1}{2}\text{ g}$  Anilinoxalat versetzt und dieses zerrieben. Eine Viertelstunde erhitzt, dann abgekühlt und filtriert. Erhalten  $0.0320\text{ g CaO}$  statt  $0.0339\text{ g}$ . War deutlich magnesia-hältig.

13. Verwendet  $15\text{ cm}^3$  Lösung I, dazu  $\frac{1}{2}\text{ g}$  Anilinchlorhydrat und  $50\text{ cm}^3$  Wasser. Dann wurden  $3\text{ g}$  Anilinoxalat in  $150\text{ cm}^3$  heißem Wasser gelöst und auf einmal zugesetzt. Nach halbstündigem Stehen in der Wärme wurde abgekühlt und filtriert. Erhalten  $0.0342\text{ g CaO}$  statt  $0.0339\text{ g}$ .



14. Neue Lösung II, dargestellt aus 1·1204 g CaO, aus Oxalat hergestellt, und 10 g krystallisiertes Magnesiumchlorid, zu 1 l gelöst.

Verwendet 25 cm<sup>3</sup> Lösung II, 3 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salmiaklösung, eine Lösung von 1/4 g Kaliumchlorid und 1 g krystallisiertes Natriumsulfat in wenig Wasser, 1 Tropfen Salzsäure, 50 cm<sup>3</sup> Wasser, kalt gefällt mit 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Oxalsäurelösung und mit konzentrierter Anilinlösung bis zur rotgelben Färbung des zugesetzten Methylorange, 22 Stunden gestanden, dann 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Ammonoxalatlösung zugesetzt, umgeschüttelt und nach einer Viertelstunde filtriert. Erhalten 0·0295 g CaO statt 0·0280 g. Keine Magnesia nachweisbar, das Filtrat schied noch eine Spur Oxalat aus.

15. Verwendet 15 cm<sup>3</sup> Lösung II, 3 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salmiaklösung, 1 Tropfen Salzsäure, 50 cm<sup>3</sup> Wasser, kalt gefällt mit 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Oxalsäurelösung mit einer Lösung von Anilin in Wasser bis zur rotgelben Färbung des Methylorange. Nach 20 Stunden 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Ammonoxalatlösung zugesetzt, umgeschüttelt und nach 10 Minuten abgesaugt. Erhalten 0·0169 g CaO statt 0·0168 g. Das Filtrat schied nichts mehr aus.

16. Verwendet 100 cm<sup>3</sup> Lösung II, 15 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salmiaklösung, 100 cm<sup>3</sup> Wasser, 5 Tropfen Salzsäure, 1/2 g Kaliumchlorid, 1 g Natriumsulfat, kalt gefällt mit Anilin und dann mit einer Emulsion von Anilin in Wasser bis zur rostgelben Färbung des Methylorange. Nach 18 Stunden wurden 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Ammonoxalatlösung zugesetzt, umgeschüttelt und nach einer Viertelstunde abgesaugt. Das Volumen betrug zuletzt zirka 350 cm<sup>3</sup> ohne Waschflüssigkeit. Erhalten 0·1167 g CaO statt 0·1120 g. Magnesiahaltig. Bis zum nächsten Tag schieden sich noch 0·5 mg aus. Eine weitere Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> Ammonoxalatlösung vermehrte die Fällung nicht.

## VI. Versuch nach Treadwell's Handbuch.

17. Verwendet 15 cm<sup>3</sup> Lösung I, dazu 250 cm<sup>3</sup> Wasser, 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Chlorammoniumlösung, zum Kochen erhitzt. Dann wurden 0·2 g Oxalsäure, 1·1 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure und 20 cm<sup>3</sup> Wasser vermischt, erhitzt und damit die Lösung gefällt. Dann wurde mit verdünntem Ammoniak (1 : 20) während einer halben Stunde langsam die Neutralität erreicht, worauf 5 g Ammonoxalat, in 50 cm<sup>3</sup> heißem Wasser gelöst, auf einmal zugesetzt wurden. Nun wurde die Lösung 4 Stunden beiseite gestellt und filtriert. Erhalten 0·0342 g CaO statt 0·0339 g. 0·1 mg MgO enthalten.

## VII. Versuche mit Pyridin.

18. Verwendet 15 cm<sup>3</sup> Lösung I, 1 g Anilinchlorhydrat, 50 cm<sup>3</sup> Wasser, heiß mit 1/2 g Anilinoxalat versetzt und dieses zerrieben, dann zur Abstumpfung der Säure noch 3 Tropfen Pyridin zugesetzt. Erhalten 0·0344 g CaO statt 0·0339 g. 0·3 g MgO enthalten.

19. Verwendet 15 cm<sup>3</sup> Lösung I, 25 cm<sup>3</sup> Wasser, dazu 1 g krystallisierte Oxalsäure, dann mit Pyridinlösung (1 : 50) während 5 Minuten die heiße



Flüssigkeit bis zur ziegelroten Färbung versetzt. Mit verdünnter Ammonoxalatlösung, zuletzt mit wenig Wasser gewaschen, ebenso auch alle folgenden Versuche. Erhalten  $0.0341\text{ g CaO}$  statt  $0.0339\text{ g}$ .  $0.1\text{ g MgO}$  enthalten. *W. H.*

20. Verwendet  $15\text{ cm}^3$  Lösung I, dazu  $1\text{ cm}^3$  konzentrierte Ammonchloridlösung, 3 Tropfen Salzsäure und  $25\text{ cm}^3$  Wasser. Die heiße Lösung wurde mit einer heißen Lösung von  $1\text{ g}$  Oxalsäure in  $20\text{ cm}^3$  Wasser gefällt und dann mit Pyridinlösung (1:50) langsam die Neutralität (bis zur ziegelroten Farbe des Methylorange) hergestellt. Erhalten  $0.0337\text{ g CaO}$  statt  $0.0339\text{ g}$ . Bis zum nächsten Tag war noch eine  $0.8\text{ mg CaO} + \text{MgO}$  entsprechende Menge Oxalat ausgeschieden.

21. Verwendet  $50\text{ cm}^3$  Lösung I, dazu  $50\text{ cm}^3$  Wasser, 1 Tropfen Salzsäure, erhitzt, dazu  $1\text{ g}$  Oxalsäure, in  $10\text{ cm}^3$  Wasser gelöst, gesetzt und nun mit Pyridinlösung (1:50) mit ganz wenig Salzsäure langsam bis zur ziegelroten Farbe neutralisiert, abgekühlt und gleich filtriert. Erhalten  $0.1151\text{ g CaO}$  statt  $0.1131\text{ g}$ . Darauf wurde zum Filtrat noch Pyridinlösung bis zur gelben Färbung gesetzt, wodurch nach 3 Stunden noch eine Fällung, meist Magnesia, erhalten wurde, die, gegläht,  $0.0037\text{ g}$  wog.

22. Verwendet  $5\text{ cm}^3$  Lösung I,  $25\text{ cm}^3$  Wasser, 2 Tropfen Salzsäure, erhitzt, dazu  $1\text{ g}$  Oxalsäure, in  $10\text{ cm}^3$  Wasser gelöst, gesetzt. Dann wurde mit Pyridinlösung (1:50), mit ganz wenig Salzsäure versetzt, bis zur noch roten Färbung neutralisiert und gleich filtriert. Erhalten  $0.0117\text{ g CaO}$  statt  $0.0113\text{ g}$ . Später schied sich nichts mehr aus.

23. Verwendet  $25\text{ cm}^3$  Lösung I,  $25\text{ cm}^3$  Wasser, 1 Tropfen Salzsäure, erhitzt, dazu langsam  $5\text{ g}$  Oxalsäure, in heißem Wasser gelöst, gesetzt und endlich die Pyridinlösung (1:50) wie bei Nr. 22. Erhalten  $0.0576\text{ g CaO}$  statt  $0.0566\text{ g}$ . Am Ende erreichtes Volumen der Flüssigkeit zirka  $100\text{ cm}^3$ .

24. Verwendet  $5\text{ cm}^3$  Lösung I,  $1\text{ cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 1 Tropfen Salzsäure, erhitzt, dazu  $5\text{ cm}^3$  konzentrierte Oxalsäurelösung, dann mit Pyridinlösung (1:50) bis zur noch roten Färbung versetzt. 1 Stunde kalt gestanden. Erhalten  $0.0115\text{ g CaO}$  statt  $0.0113\text{ g}$ .

25. Neue Lösung III, enthaltend  $0.5670\text{ g CaO}$  in  $250\text{ cm}^3$  und  $5\text{ g}$  kristallisiertes  $\text{MgCl}_2$ . Verwendet  $10\text{ cm}^3$  Lösung, 3 Tropfen Salzsäure, etwas verdünntes Pyridin,  $5\text{ cm}^3$  Oxalsäurelösung, erhitzt, dann Pyridinlösung (1:50) bis zur noch roten Färbung. 3 Stunden kalt gestanden. Schließlich erreichtes Volumen zirka  $70\text{ cm}^3$ . Erhalten  $0.0229\text{ g CaO}$  statt  $0.0227\text{ g}$ .

26. Verwendet  $25\text{ cm}^3$  Lösung III,  $75\text{ cm}^3$  Wasser, dazu  $3\text{ cm}^3$  nicht verdünntes Pyridin, dann Salzsäure bis zur sauren Reaktion, dann  $5\text{ cm}^3$  konzentrierte Oxalsäurelösung und dann wieder Pyridinlösung (1:50) bis zur eben gelben Färbung zugesetzt, eine halbe Stunde heiß, 14 Stunden kalt gestanden. Erhalten  $0.0574\text{ g CaO}$  statt  $0.0567\text{ g}$ .

27. Verwendet  $25\text{ cm}^3$  Lösung II,  $75\text{ cm}^3$  Wasser,  $3\text{ g}$  Anilinchlorhydrat, 3 Tropfen Salzsäure, dazu  $5\text{ cm}^3$  Oxalsäurelösung und schließlich Pyridinlösung bis zur noch roten Färbung. Erhalten  $0.0565\text{ g}$  statt  $0.0567\text{ g CaO}$ . Bis zum nächsten Tag schied das Filtrat noch eine Spur Oxalat aus.

28. Verwendet 25 cm<sup>3</sup> Lösung III, 75 cm<sup>3</sup> Wasser, 3 g Anilinchlorhydrat, 1 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, dann 5 cm<sup>3</sup> Oxalsäurelösung, dann wurde mit Pyridinlösung in der Hitze bis zur noch roten Färbung neutralisiert. Eine halbe Stunde heiß, dann 38 Stunden kalt gestanden. Erhalten 0·0566 g CaO statt 0·0567 g. Im Niederschlag war keine Magnesia nachzuweisen.

29. Verwendet 25 cm<sup>3</sup> Lösung III, dazu 3 cm<sup>3</sup> nicht verdünntes Pyridin und so viel Salzsäure, daß Methylorange davon einen Überschuß anzeigte, dann 5 cm<sup>3</sup> Oxalsäurelösung und endlich kalt mit Pyridinlösung (1 : 50) rasch versetzt und 16 Stunden kalt gestanden. Der Niederschlag war genügend grob zum Filtrieren. Erhalten 0·0565 g CaO statt 0·0567 g, keine Spur Magnesia darinnen nachzuweisen.

30. Verwendet 25 cm<sup>3</sup> Lösung III, 3 cm<sup>3</sup> nicht verdünntes Pyridin, 25 cm<sup>3</sup> Wasser und so viel Salzsäure, daß die durch Methylorange hervorgerufene Färbung in Rot übergegangen war, dann 5 cm<sup>3</sup> Oxalsäurelösung, dann Pyridinlösung bis zur noch roten Farbe. Hierbei tritt schon deutlich der Pyridingeruch auf. Eine halbe Stunde heiß, 14 Stunden kalt gestanden. Erhalten 0·0570 g CaO statt 0·0567 g, enthielt eine Spur Magnesia.

31. Verwendet 10 cm<sup>3</sup> Lösung III, 1 cm<sup>3</sup> konzentrierte Ammonchloridlösung, 3 Tropfen Salzsäure, 3 cm<sup>3</sup> Oxalsäure, kalt mit Pyridinlösung (1 : 50) bis zur noch roten Färbung versetzt, nach 1 Stunde bis zur gelbroten Färbung, 7 Stunden im ganzen gestanden. Erhalten 0·0227 g CaO, also so viel, wie verwendet. Magnesia war nicht nachweisbar.

32. Dieselbe Mischung, jedoch zuerst 4 Stunden stark sauer gestanden, dann bis Gelbrot mit Pyridinlösung (1 : 50) neutralisiert und nach einer halben Stunde filtriert. Erhalten 0·0224 g CaO statt 0·0227 g.

33. Verwendet 0·3120 g CaO, 25 cm<sup>3</sup> MgCl<sub>2</sub>-Lösung mit zirka 0·08 g MgO, 3 g Anilinchlorhydrat, 100 cm<sup>3</sup> Wasser, 1 cm<sup>3</sup> Salmiaklösung, heiß mit Pyridinlösung (1 : 50) bis zur rotgelben Färbung versetzt. Eine halbe Stunde auf dem Wasserbad belassen, dann 14 Stunden kalt gestanden. Zuletzt erreichtes Volumen zirka 150 cm<sup>3</sup>. Erhalten 0·3104 g. Die Flüssigkeit war rot durch Abdunsten von Pyridin. Zum Filtrat wurden noch 12 cm<sup>3</sup> Ammonoxalatlösung und etwas Pyridinlösung gesetzt und so noch erhalten: 0·0015 g CaO mit höchstens einer schwachen Spur Magnesia, zusammen also 0·3119 g CaO statt 0·3120 g.

34. Verwendet 25 cm<sup>3</sup> Lösung III, 25 cm<sup>3</sup> Wasser, 3 cm<sup>3</sup> Pyridin, dann Salzsäure in schwachem Überschuß, dann 2 cm<sup>3</sup> konzentrierte Ammonchloridlösung, dann 5 cm<sup>3</sup> Oxalsäurelösung, dann eine halbe Stunde erhitzt, dann 19 Stunden kalt gestanden. Erhalten 0·0567 g CaO, also so viel, als verwendet. Magnesia war nicht darinnen nachweisbar.

35. Verwendet 1 cm<sup>3</sup> Lösung III, 3 cm<sup>3</sup> konzentrierte Ammoniumchloridlösung, 1 g krystallisiertes MgCl<sub>2</sub>, 3 cm<sup>3</sup> Oxalsäurelösung, mit Pyridinlösung (1 : 50) kalt bis zur schwach roten Färbung neutralisiert. Nach 8 Stunden war noch nichts ausgeschieden, nach 30 Stunden wurden 0·5 mg CaO erhalten statt 2·3 mg.



36. Verwendet 100  $\text{cm}^3$  Lösung II, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, gefällt mit 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und Pyridinlösung (1 : 50) mit sehr wenig Salzsäure, kalt, bis zur gelbroten Färbung. 22 Stunden gestanden, eine halbe Stunde vor dem Filtrieren 10  $\text{cm}^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung zugesetzt und umgeschüttelt. Erhalten 0·1120 g CaO, wie verwendet. Weiterhin schied sich nichts mehr aus. Nur eine Spur von Magnesia enthalten.

37. Verwendet 100  $\text{cm}^3$  Lösung II, 1  $\text{cm}^3$  konzentrierter Salmiaklösung, 2 g Anilinchlorhydrat, 3 Tropfen Salzsäure, kalt gefällt durch 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und Pyridinlösung (1 : 50) bis zur gelbroten Farbe. Eine halbe Stunde vor dem Filtrieren wurden 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter Ammonoxalatlösung zugesetzt und umgeschüttelt. Erhalten 0·1121 g CaO statt 0·1120 g. Nur eine Spur Magnesia enthalten. Am nächsten Tag war noch eine Spur Oxalat ausgeschieden.

38. Verwendet 50  $\text{cm}^3$  Lösung II, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 2 Tropfen Salzsäure, kalt gefällt mit 3  $\text{cm}^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und einem Gemisch von 2  $\text{cm}^3$  Oxalsäurelösung und Pyridinlösung (1 : 50), fest umgeschüttelt, 22 Stunden gestanden. Eine halbe Stunde vor dem Filtrieren wurden 10  $\text{cm}^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung zugesetzt und umgeschüttelt. Erhalten 0·0563 g CaO statt 0·0560 g, kaum eine Spur Magnesia enthalten. Weiterhin schied sich nichts mehr aus.

39. Verwendet 100  $\text{cm}^3$  Lösung I, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, kalt gefällt mit 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung, über Nacht gestanden, dann mit Pyridinlösung (1 : 50) bis zur gelbroten Färbung versetzt und wieder über Nacht gestanden. Erhalten 0·1129 g CaO statt 0·1120 g; magnesiahaltig. Weiterhin schied sich nichts mehr aus.

40. Verwendet 50  $\text{cm}^3$  Lösung II, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, 50  $\text{cm}^3$  Wasser, kalt mit 5  $\text{cm}^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung versetzt und langsam mit Pyridinlösung (1 : 50) unter Umrühren bis zur gelbroten Färbung gefällt. Über Nacht gestanden, dann Pyridinlösung (1 : 50) bis zur gelben Färbung zugesetzt, dann 10  $\text{cm}^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung, stark umgeschüttelt und abgesaugt. Erhalten 0·0560 g CaO, also so viel wie verwendet. Keine Spur Magnesia enthalten. Bis zum nächsten Tag schied sich nichts mehr aus.

41. Verwendet 100  $\text{cm}^3$  Lösung II, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 100  $\text{cm}^3$  Wasser, 3 Tropfen Salzsäure, dazu eine filtrierte Lösung von  $\frac{1}{2}$  g Kaliumchlorid und 1 g krystallisiertes Natriumsulfat in wenig Wasser, gefällt mit 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und Pyridinlösung (1 : 50) bis zur gelbroten Färbung des zugesetzten Methylorange, 20 Stunden gestanden, dann 10  $\text{cm}^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung zugesetzt, stark umgerührt und nach einer halben Stunde abgesaugt. Erhalten 0·1201 g CaO statt 0·1120 g; magnesiahaltig.

42. Verwendet 50  $\text{cm}^3$  Lösung II, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 100  $\text{cm}^3$  Wasser, 3 Tropfen Salzsäure, dazu eine filtrierte Lösung von  $\frac{1}{2}$  g Kaliumchlorid + 1 g krystallisiertes Natriumsulfat in wenig Wasser, heiß gefällt



mit 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und Pyridinlösung (1:50) bis zur gelbroten Färbung des zugesetzten Methylorange, stark umgerührt, schnell abgekühlt, mit 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter Ammonoxalatlösung versetzt und sofort abgesaugt. Erhalten 0.0570 g CaO statt 0.0560 g. Nochmals gelöst, mit Salmiak versetzt und mit Pyridinlösung gefällt; erhalten 0.0554 g CaO statt 0.0560 g. Der erste gewogene Kalk enthielt eine Spur Magnesia.

43. Verwendet 0.1167 g reines Calciumcarbonat, in möglichst wenig Salzsäure und einigen Tropfen Wasser gelöst, 2 g krystallisiertes Magnesiumchlorid, 1 Tropfen Salzsäure, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, ohne Wasserzugabe (zirka 25  $\text{cm}^3$ ) kalt gefällt mit 5  $\text{cm}^3$  konzentrierter Oxalsäure und Pyridinlösung (1:20) bis zur noch roten Färbung des Methylorange. Nach 15 Stunden bis zur gelbroten Färbung neutralisiert, Volumen nur 74  $\text{cm}^3$ , dann 5  $\text{cm}^3$  Ammonoxalatlösung dazugegeben, umgeschüttelt und nach einer halben Stunde abgesaugt. Erhalten 0.0647 g CaO statt 0.0654 g. War magnesiafrei. Aus dem Filtrat schieden sich nach 5 Stunden bereits 2.5 mg und bis zum nächsten Tag noch sehr viel aus.

### VIII. Versuche mit Chinolin.

Da Chinolin eine noch schwächere Base wie Pyridin ist, so vermutete ich, daß man sie sogar in merklichem Überschuß zusetzen könnte, ohne daß Magnesia mitgerissen würde. Zudem löst sich Chinolin nur langsam in saurer Lösung auf und man erreicht so ohne jede Aufmerksamkeit eine langsame Ausfällung des Oxalates.

44. Verwendet 100  $\text{cm}^3$  Lösung II, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, kalt gefällt mit 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und 4  $\text{cm}^3$  reinem Chinolin und umgeschüttelt. Der Farbumschlag des zugesetzten Methylorange geht nur bis Gelbrot. 20 Stunden gestanden, erhalten 0.1125 g CaO statt 0.1120 g. Eine Spur Magnesia enthalten.

45. Verwendet 50  $\text{cm}^3$  Lösung II, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, heiß gefällt mit 5  $\text{cm}^3$  Oxalsäurelösung und Chinolin im Überschuß, heiß eine halbe Stunde gestanden, öfters umgeschwenkt. Erhalten 0.0564 g CaO statt 0.0560 g. Magnesia nicht nachweisbar.

46. Verwendet 50  $\text{cm}^3$  Lösung II,  $\frac{1}{2}$  g Kaliumchlorid, 1 g krystallisiertes Natriumsulfat, 1 Tropfen Salzsäure, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 50  $\text{cm}^3$  Wasser, kalt gefällt mit 10  $\text{cm}^3$  Oxalsäurelösung und 3 g Chinolin, also in deutlichem Überschuß, Färbung gelbrot, über Nacht gestanden. Erhalten 0.0601 g CaO statt 0.0560 g. Nochmals in Salzsäure gelöst und nach Zugabe von Salmiak durch Oxalsäure und verdünntem Ammoniak gefällt, wurde erhalten: 0.0561 g CaO statt 0.0560 g.

47. Verwendet 50  $\text{cm}^3$  Lösung II, 3  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 100  $\text{cm}^3$  Wasser, 3 Tropfen Salzsäure, dazu eine filtrierte Lösung von  $\frac{1}{2}$  g Kaliumchlorid und 1 g krystallisiertes Natriumsulfat in wenig Wasser, heiß gefällt mit 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und Chinolin im Überschuß bis

zur noch roten Färbung des zugesetzten Methylorange, dann rasch abgekühlt, 10  $\text{cm}^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung zugesetzt und kräftig gemischt und nach 10 Minuten abgesaugt. Erhalten 0.0559 g CaO statt 0.0560 g.

Aus all diesen Versuchen ergibt sich:

1. Die Fällungen in essigsaurer Lösung, die unter Zusatz von Quecksilberchlorid, und die mit Natriumsulfat mißlingen.

2. Die Fällung durch Anilin bei Gegenwart von Anilinsalz, besser noch Salmiak, ergab bei heißer und kalter Fällung wenigstens in verdünnter Lösung gute Resultate (Nr. 8 bis 16). Bei heißer Fällung muß innerhalb einer Stunde filtriert werden, bei kalter darf erst nach etwa 20 Stunden filtriert werden.

3. Die Fällung durch verdünntes Pyridin ergab gute bis sehr gute Resultate, vorausgesetzt, daß nur bis zur noch ganz schwach sauren Reaktion Pyridin zugesetzt wurde, daß ferner Salmiak zugesetzt und ferner die Flüssigkeit genügend verdünnt war, dies insbesondere dann, wenn heiß gefällt wurde (0.2 g MgO auf 100  $\text{cm}^3$ ). Bei kalter Fällung ergaben sich noch etwas genauere Resultate (Nr. 15 bis 43), selbst bei größerer Stärke der Lösung (0.5 g MgO auf 100  $\text{cm}^3$  in Nr. 43).

4. Bei relativ ganz kleinen Mengen Kalk (unter 2%) auf viel Magnesia (98%) versagt die Methode der Fällung mit Ammoniak, wie auch die neuen mit Anilin, Pyridin und Anilin (Nr. 35). Für solche Fälle bleibt nur die Fällung als Sulfat brauchbar, wie in meiner anfangs angeführten Abhandlung angegeben.

5. Alkalien dürfen in größerer Menge weder bei der Fällung mit Anilin noch mit Pyridin vorhanden sein, sonst muß die Fällung wiederholt werden, wenn man genauere Resultate wünscht (Nr. 14, 16, 41, 42, 46). Doch rührt auch in diesem Fall der positive Fehler nicht von den beim heftigen Glühen sich verflüchtigenden Alkalien her (man sieht sie in Form eines Nebels entweichen), sondern von der Magnesia.

6. Bei heißer Fällung durch Pyridin kann man sofort filtrieren, muß es sogar, wenn man bei der Neutralisierung bereits die gelbe Farbe des Methylorange erreicht hat, bei kalter darf man es erst nach 12 bis 20 Stunden, doch gibt diese noch etwas genauere Resultate.



7. Es empfiehlt sich, 10 bis 30 Minuten vor dem Filtrieren noch 5 bis 10  $\text{cm}^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung zuzusetzen und kräftig umzuschütteln, um die Fällung zu vervollständigen.

8. Die Fällung mit Chinolin in geringem Überschuß (bis zur gelblichroten Färbung des Methylorange) kann ziemlich sorglos geschehen in der mit Salmiak und Oxalsäure versetzten kalten oder heißen, schwach salzsauren Lösung. Bei heißer Lösung kann nach 10 Minuten filtriert werden. Die Resultate sind gut, selbst bei größerer Konzentration der Magnesialösung (0.2 g Mg auf 100  $\text{cm}^3$ ) (Nr. 44 bis 47). Diese Methode dürfte sich daher für technische Zwecke am meisten empfehlen, wenn die Magnesia nicht in derselben Probe bestimmt werden soll; andernfalls ist die Fällung mit Pyridin vorzuziehen, dieses durch Ammoniak zu verdrängen und auf dem Wasserbad zu verflüchtigen. Größere Mengen von Alkalien dürfen nicht vorhanden sein, wenn genaue Resultate gewünscht werden.

9. Aus allen Resultaten folgt, daß bei Anwendung von Anilin, Pyridin und Chinolin als Neutralisierungsmittel die Konzentration der Magnesiumsalze viel größer sein kann, namentlich bei kalter Fällung (in dem extremen Fall Nr. 43 sogar 0.5 g MgO auf 25  $\text{cm}^3$  Lösung vor, 100  $\text{cm}^3$  Lösung nach der Fällung), gegenüber der Angabe von Treadwell's Handbuch für die Fällung durch Ammoniak von höchstens  $n/50$ -Lösung, d. i. 0.04 g auf 100  $\text{cm}^3$  Lösung. Dadurch erspart man die großen Flüssigkeitsmengen und vermindert die Gefahr des unvollständigen Ausfallens. Wichtig ist nur, daß die Fällung in noch nicht neutraler oder gar alkalischer Lösung geschieht, sondern in noch ganz schwach saurer. Außerdem kann die Ausfällung in wesentlich kürzerer Zeit (längstens 10 Minuten) vorgenommen werden gegenüber der Fällung durch verdünntes Ammoniak (mindestens  $1/2$  Stunde). Der Grund liegt in dem sauren Charakter der gebildeten Anilin-, Pyridin- und Chinolinsalze.

Ob auf diese Fälle die Erklärungen T. W. Richards's bezüglich der günstigsten Bedingungen zur Fällung mittels Ammoniak in allen Punkten ohneweiters übertragen werden können, muß einstweilen dahingestellt bleiben. Jedenfalls steht



in erster Linie als ein Hauptergebnis meiner Versuche fest, daß in Übereinstimmung damit um so mehr Magnesia eingeschlossen wird, je mehr die Flüssigkeit sich der alkalischen Reaktion nähert, d. h. je mehr die H-Ionen abnehmen, beziehungsweise je stärker die Reaktion alkalisch wird. Daher sind die angewandten drei Basen in dieser Hinsicht dem Ammoniak überlegen, da ihre Salze sauer reagieren und bei Pyridin und besonders bei Chinolin erst bei einem deutlichen Überschuß die alkalische Reaktion eintritt. In zweiter Linie kommt nach meinen Versuchen erst die Konzentration der Oxalate und der Lösung überhaupt in Betracht. Hingegen läßt sich mit den angeführten Erklärungen vorläufig nicht vereinen, daß in meinen Versuchen bessere Resultate bei kalter Fällung erhalten werden als bei heißer. Augenscheinlich sind also noch andere Umstände maßgebend und sogar in stärkerem Maße. Ich denke da an die Neigung der Magnesia zur Bildung basischer Salze sowohl in kalter als namentlich in heißer Lösung sowie daran, daß das Chlorammon, beziehungsweise die Chlorhydrate von Anilin, Pyridin und Chinolin durch doppelte Umsetzungen mit Magnesiumoxalat die Menge dieses Salzes so verringern, daß dadurch der Einschluß dieses Salzes im Calciumoxalat aufhört.

Jedenfalls erfordert die Klärung dieser Erscheinungen noch weitere Untersuchungen in chemisch-physikalischer Hinsicht.

---



# Mikrochemische Studien<sup>1</sup>

von

Dr. techn. **A. Bolland,**

*k. k. Professor an der Handelsakademie und Landesgerichtschemiker in Krakau.*

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1910.)

## Fünfter Teil.

Den Gegenstand dieses Teiles bildet das mikrochemische Verhalten von 34 bisher nicht untersuchten Alkaloiden. Die Reaktionen wurden fast ausschließlich in salzsaurer, wässriger Lösung ausgeführt. Als Reagenzien dienten die allgemeinen Alkaloidreagenzien und die Reagenzien, die von Behrens in dessen Alkaloidstudien angewendet wurden. Die Präparate stammten von E. Merck-Darmstadt. Die sich wiederholenden Reagenzien werden wie folgt abgekürzt: Jod-Jodkalium JJK, Brom-Bromkalium BrBrK, Phosphorwolframsäure PWo, Silicowolframsäure SiWo, Pikrinsäure Pi.

### 1. Anagyrin.

$\text{PtCl}_4$ : hellgelbe Krystalle (Fig. 1), mittlere Größe 200  $\mu$ ; die Krystalle sind sehr oft sternartig verwachsen; recht starke Polarisation; schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 18°.  $\text{AuCl}_3$  dichroistische (hellgelb bis gelbbraun) Krystalle von 12 bis 60  $\mu$ , immer verwachsen, und zwar baumartig, strauchartig, sternartig. Am öftesten kommen sechsseitige Tafeln und

<sup>1</sup> Vgl. Mikrochemische Studien, erster, zweiter und dritter Teil in diesen Sitzungsberichten vom 9. Juli 1908 (Monatshefte für Chemie, Bd. 29, p. 265 bis 293) und derselben Studien vierten Teil in diesen Sitzungsberichten vom 10. März 1910 (Monatshefte für Chemie, Bd. 31, p. 269 bis 307).



trapezartige Figuren vor. Manchmal bilden sich feine Nadeln, die moosartig verwachsen sind. Mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{CdCl}_2$ : farblose Prismen, 20  $\mu$  Länge, 1  $\mu$  Breite, einzeln oder verwachsen zu treppenartigen, auch flügelartigen Flächen. Mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{HgCl}_2$ : farblose Stäbchen, 20  $\mu$  Länge, 1  $\mu$  Breite, einzeln, auch sternartig oder igelartig verwachsen; oft sind dieselben so verwachsen, daß sie das Aussehen von Warzen haben. Ziemlich starke Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : keine Reaktion.

JJK: gelbbraune Nadeln, 20  $\mu$  Länge, 1  $\mu$  Breite, sternartig oder netzartig verwachsen; sehr schwache Polarisation, schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel  $18^\circ$ . BrBrK: neben amorphem gelbbraunen Niederschlag hellgelbe Prismen, 20  $\mu$  Länge, 1  $\mu$  Breite, zu zweien oder dreien, oft scherenartig verwachsen; ziemlich schwache Polarisation.

HCl,  $\text{HNO}_3$ : kein Niederschlag. Pi: gelbbraun, amorph. PWo: glasig, farblos. SiWo: braun, amorph. KOH: gelb, amorph.

## 2. Alstonin.

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ : gelb, amorph.  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ : weiß, amorph.

JJK: gelbbraun, amorph. BrBrK: gelb, amorph.

HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : kein Niederschlag. PWo: gelblich, amorph. SiWo: glasig, farblos. Pi: gelb, amorph. KOH: gelb, amorph.

## 3. Anhalonin.

$\text{PtCl}_4$ : goldgelbe Prismen, 40  $\mu$  Länge, 1  $\mu$  Breite, zu schönen Sternen verwachsen, sehr oft vierteilig, schwach polarisierend, von gerader Auslöschung.  $\text{AuCl}_3$ : hellgelbe Prismen, bis 600  $\mu$  Länge, ungefähr 10  $\mu$  Breite, buschartig verwachsen, recht starke Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{AuBr}_3$ : braunrote Krystalle (Fig. 2), bis 400  $\mu$  Länge, stark polarisierend, gerade Auslöschung.  $\text{CdCl}_2$ : kein Niederschlag.  $\text{HgCl}_2$ : farblose Nadeln, bis 400  $\mu$  Länge, ungefähr 10  $\mu$  Breite, manchmal einzelne Nadeln, auch Tafeln (Fig. 3). Ziemlich starke Polarisation;

gerade Auslöschung.  $K_4FeCy_6$ ,  $K_3FeCy_6$ ,  $K_2Cr_2O_7$ : kein Niederschlag.

JJK: teils brauner, amorpher Niederschlag, teils gelbbraune, vereinzelte (gliederige) Stäbe, 400  $\mu$  Länge, 12  $\mu$  Breite, mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung. BrBrK: farblose bis grüngelbe Gebilde (Fig. 4), bis 600  $\mu$  Länge, ungefähr 20  $\mu$  Breite; starke Polarisation, gerade Auslöschung.

PWo: grauweiß, amorph. SiWo: gelblich, amorph. Pi: dichroistische (hellgelb bis gelbgrün), spießartige Gebilde, Prismen einzeln und verwachsen (Fig. 5), von denen die größten 600  $\mu$  Länge und 20  $\mu$  Breite, die kleinen bis 20  $\mu$  Länge, 4  $\mu$  Breite haben; recht starke Polarisation, schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel  $23^\circ$ .

KOH: Tropfen.

#### 4. Mescaline.

$PtCl_4$ : gelbbraune Nadeln, 200  $\mu$  Länge, 1  $\mu$  Breite, zu sehr schönen Sternen verwachsen (Fig. 6), schwach polarisierend, von gerader Auslöschung.  $AuCl_3$  stark dichroistische (gelb bis braun) Prismen, ungefähr 100  $\mu$  Länge, 25  $\mu$  Breite, sehr oft verwachsen, stark polarisierend; schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel  $33^\circ$ .  $CdCl_2$ : kein Niederschlag.  $HgCl_2$  farblose Prismen, 20  $\mu$  Länge, 4  $\mu$  Breite, mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung.  $K_4FeCy_6$ ,  $K_3FeCy_6$ ,  $K_2Cr_2O_7$ : kein Niederschlag.

JJK: Tropfen, die schnell in Prismen übergehen; dieselben sind stark dichroistisch (hellgelb bis gelbbrot), zu Hunderten baumartig verwachsen. Mittlere Polarisation, gerade Auslöschung. BrBrK: gelbe Tropfen.

$HNO_3$ : kein Niederschlag. PWo: gelbbraun, amorph. SiWo: graubraun, amorph. Pi liefert dichroistische (gelb bis gelbbraun) Stäbe von 80 bis 600  $\mu$  Länge, ungefähr 10  $\mu$  Breite.

#### 5. Pellotine.

$PtCl_4$ : gelbe bis schmutziggelbe Krystalle, selten von prismatischer Form, oft schmetterlingartig oder flügelartig verwachsen (Fig. 7), ungefähr 150  $\mu$ , mittelstarke Polarisation, schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel  $35^\circ$ .  $AuCl_3$ : gelb,

amorph.  $\text{CdCl}_2$ : kein Niederschlag.  $\text{HgCl}_2$ : farblose, dicke Krystalle, blattartig, auch felsenartig gruppiert (Fig. 8), bis 600  $\mu$  Länge, stark polarisierend, gerade auslöschend.  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : kein Niederschlag.

JJK: Tropfen, die nach längerer Zeit in braunschwarze Nadeln übergehen.  $\text{BrBrK}$ : braun amorph.

$\text{HNO}_3$ : kein Niederschlag.  $\text{SiWo}$  und  $\text{Pi}$ : gelb amorph.

#### 6. Quebrachin.

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : gelb, amorph.  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ : weiß, amorph.

JJK: braunrot, amorph.  $\text{BrBrK}$ : gelb, amorph.

$\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : kein Niederschlag.  $\text{PWo}$ ,  $\text{SiWo}$ ,  $\text{Pi}$ : gelb, amorph.

$\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : gelb, amorph.

#### 7. Aspidospermin.

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : gelb, amorph.  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ : weiß, amorph.

JJK: gelbbraun, amorph.  $\text{BrBrK}$ : gelb, amorph.

$\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ : weiß, amorph.  $\text{SiWo}$ ,  $\text{PWo}$ : farblos, glasig.  $\text{Pi}$ : gelb, amorph.

$\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ : gelb, amorph.

#### 8. Apoeatropin.

$\text{PtCl}_4$ : abweichend von Atropin, gelbe, feine Nadeln, fast immer strauchartig oder sternartig verwachsen, gefiedert (Fig. 9); selten einzelne Prismen; ein Konglomerat hat ungefähr 40  $\mu$ . Schwache Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{AuCl}_3$ : gelb, amorph.  $\text{CdCl}_2$ : farblose Platten, treppenartige, auch rhombische Gebilde, manchmal Rechtecke (Fig. 10) von 80 bis 300  $\mu$ . Starke Polarisation, schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 39°.  $\text{HgCl}_2$ : anfangs amorphe Ausscheidung und Tropfen, gleich später scheiden sich flügelartige Gebilde aus, auch große, treppenartige Platten von regulären, scharfen Umrissen. Größe von 60 bis 600  $\mu$  (Fig. 11), schwache Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ : farblose Platten, bis 200  $\mu$ , sehr schnell



und charakteristisch sich ausscheidend (Fig. 12), gerade Auslöschung.  $K_3FeCy_6$ : gelbe, spießartige Gebilde, bis 400  $\mu$ , aus plattenartigen Krystallen zusammengesetzt. Auch fein gefiederte, besenartige Ausscheidung (Fig. 13). Starke Polarisation, gerade Auslöschung.  $K_2Cr_2O_7$ : gelbe Platten, oft Fragmente, treppenartig verwachsen, vom Aussehen eines Blattes, 100 bis 200  $\mu$ . Zwischen den Fragmenten dunklere, gelbbraune Spieße. Ziemlich starke Polarisation, schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel  $44^\circ$ .

JJK: gelbbraune, amorphe Ausscheidung, auch Tropfen. Wird zu Apotropinchlorhydrat etwas Weinsäure und nachher JJK zugegeben, erhält man ähnlich wie beim Atropin braunrote Platten, ungefähr 10  $\mu$ , zu unregelmäßigen Konglomeraten verwachsen. Wird statt Weinsäure Essigsäure zugegeben, erhält man — gleichfalls dem Atropin analog — spießartige Formen, zu Sternen und Kreuzen verwachsen, von ungefähr 200  $\mu$  mittlerer Länge; mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung. BrBrK liefert eine gelbe, amorphe Ausscheidung und Tropfen, auch nach Zugabe von Wein- und Essigsäure.

$H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ : kein Niederschlag. PWO, SiWo: weiß, amorph. Pi: gelber, amorpher Niederschlag, der krystallinisch wird und die Form von Zweigen und Sternen annimmt. Größe ungefähr 100  $\mu$ . Mittelstarke Polarisation. Gerade Auslöschung (Fig. 14).

### 9. Homatropin.

$PtCl_4$ : gelber, amorpher Niederschlag, der in Tropfen übergeht.  $AuCl_3$ : gelber, amorpher, später krystallinischer Niederschlag, tafel-, zahn-, szepterartig (Fig. 15). Ungefähre Größe: 200  $\mu$ . Starke Polarisation, gerade Auslöschung.  $HgCl_2$ : milchige Trübung.  $CdCl_2$ ,  $K_3FeCy_6$ ,  $K_4FeCy_6$ ,  $K_2Cr_2O_7$ : kein Niederschlag.

JJK: braungelbe, amorphe Ausscheidung, übergeht in spießartige, zahnartige Krystalle (Fig. 16) von ungefähr 100  $\mu$ ; auch sind Platten von 10  $\mu$  zu sehen. Dichroismus gelb bis schwarz. Sehr starke Polarisation, schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel  $35^\circ$ . Das Tartrat liefert prismatische Figuren,

vom Aussehen junger Blättchen, sehr stark polarisierend, dichroistisch (gelb bis schwarz), schief auslöschend. Das Acetat liefert spießige Formen, ungefähr 100  $\mu$  Länge, 10  $\mu$  Breite, fast immer verwachsen, dichroistisch (gelb bis schwarz), lebhaft polarisierend, gerade auslöschend. Br Br K: gelbliche Prismen, einzeln oder zu zweien scherenartig verwachsen, manchmal sind auch mehrere zusammengewachsen. Die Umrisse der Krystalle sind nicht scharf. Dieselben haben 40  $\mu$  Länge, 10  $\mu$  Breite. Nach kurzer Zeit lösen sich die Krystalle auf. Mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>: kein Niederschlag. PWo: gelb, amorph. SiWo: gelbbraun, amorph. Pi: anfangs gelber, amorpher Niederschlag, der in Blättchen übergeht; dieselben bilden reguläre Sterne. Größe der Sterne ungefähr 50  $\mu$ . Starke Polarisation, gerade Auslöschung.

KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: milchige Ausscheidung, Tropfen.

#### 10. Methylatropin.

PtCl<sub>4</sub>: graugelb, amorph. AuCl<sub>3</sub>: orangegelb, amorph. CdCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>: weiße Tropfen. K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: kein Niederschlag. K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub>: gelbe Tropfen, die sich allmählich auflösen.

JJK: Tropfen, auch in Gegenwart von Essig- und Weinsäure. Br Br K: gelbe Tropfen. HCl, HNO<sub>3</sub>: kein Niederschlag. PWo, SiWo: gelbgrau, amorph. Pi: gelb, amorph.

NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>: kein Niederschlag.

#### 11. Atroscin.

PtCl<sub>4</sub>: gelb amorph. AuCl<sub>3</sub>: gelbe Prismen, schwertartig verwachsen; manche Krystalle erinnern an Blätter von Maiglöckchen (Fig. 17), Länge 600  $\mu$ , Breite 20  $\mu$ . Ziemlich gute Polarisation, gerade Auslöschung. HgCl<sub>2</sub>: Tropfen. CdCl<sub>2</sub>, K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>, K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: kein Niederschlag.

JJK: anfangs Tropfen, die in rotbraune bis braunschwarze Krystalle (Fig. 18) übergehen. Dieselben sind oft verwachsen. Länge 600  $\mu$ , Breite 100  $\mu$ . Schwache Polarisation, gerade Aus-

löschung. BrBrK: gelbe Blättchen, oft sechsseitige Platten, blattartig verwachsen (Fig. 19), manchmal Nadeln. Mittlere Größe 50  $\mu$ . Mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung.

HNO<sub>3</sub>: kein Niederschlag. PWo: weiß, amorph. SiWo, Pi: gelb, amorph.

KOH: Tropfen.

## 12. Belladonin.

PtCl<sub>4</sub>, AuCl<sub>3</sub>, CdCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>, K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: gelb, amorph.

JJK: braungelb, amorph. BrBrK: gelb, amorph.

HCl: farblose Tropfen. HNO<sub>3</sub>: weiß, amorph. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: gelblich, amorph. PWo: farblos, glasig. SiWo: gelb, glasig. Pi: gelb amorph.

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>: weiß, amorph.

## 13. Bebeerin.

PtCl<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>: graugelb, amorph. AuCl<sub>3</sub>: gelb, glasig. HgCl<sub>2</sub>, K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>, K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub>: gelb, amorph. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: rotgelb, amorph. NaCl: farblos, amorph. NaBr: gelbbraun, amorph.

JJK: braunrot, amorph. BrBrK: braungelb, amorph.

HNO<sub>3</sub>: gelb, amorph. PWo: weiß, amorph. SiWo: farblos, glasig. Pi: gelblich, glasig.

NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: gelbbraun, amorph.

## 14. Hydro-Berberin.

PtCl<sub>4</sub>, AuCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>, K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub>: gelb, amorph. CdCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>: weiß, amorph.

JJK: gelbbraun, amorph, teilweise in Sternchen von feinen Nadeln übergehend. BrBrK: graugelb, amorph.

HNO<sub>3</sub>: sechsseitige Plättchen von scharfen oder runden Umrissen, oft elliptisch, mit zwei Warzen; auch Konglomerate nierenförmiger Gebilde und Sterne aus Nadeln (Fig. 20). Die Sternchen und nierenartigen Gebilde sind gelblichbraun, andere Gebilde sind farblos. Durchschnittliche Größe 20  $\mu$ . Mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung. HCl: viereckige, farblose



Plättchen, stark polarisierend, schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel  $20^\circ$ . PWo: farblos, glasig. SiWo, Pi: gelb, amorph.

KOH: Ausscheidung von viereckigen Rechtecken,  $10\ \mu$  Länge,  $3\ \mu$  Breite, sehr schwach polarisierend.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ : amorph.

### 15. Oxyacanthin.

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : gelb, amorph.  $\text{CdCl}_2$ : weiß, amorph.  $\text{HgCl}_2$ : kein Niederschlag.

JJK: braun, amorph. BrBrK: gelb, amorph.

HCl: feine Nadeln, ungefähr  $40\ \mu$  Länge, 1 bis  $4\ \mu$  Breite, immer sternartig verwachsen, nicht oder sehr schwach polarisierend.  $\text{HNO}_3$ : sehr feine Nadeln,  $20\ \mu$  Länge,  $1\ \mu$  Breite, busch- und besenartig verwachsen, mittelstarke Polarisierung, gerade Auslöschung.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : kein Niederschlag. PWo, SiWo: farblos, amorph. Pi: gelb, amorph.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ : schwach gelblich, amorph.

### 16. Boldin.

$\text{AuCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ : gelbe Tropfen.  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ : weiße Tropfen.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : braun, amorph.

JJK: rotbraun bis schwarz, amorph. BrBrK: grau bis rotbraun, amorph.

$\text{HNO}_3$ : rotbraun, amorph.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : kein Niederschlag. PWo: gelblich, glasig. SiWo: gelbbraun, amorph. Pi: gelbgrau, amorph.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ : gelb, amorph. KOH: kein Niederschlag.

### 17. Carpain.

$\text{PtCl}_4$ : gelbe, farnkrautartige Krystalle, bis  $400\ \mu$ , schwach polarisierend.  $\text{AuCl}_3$ : gelb, amorph.  $\text{CdCl}_2$ : schön ausgebildete Krystalle,  $400\ \mu$  Länge,  $80\ \mu$  Breite (Fig. 21). Dieselben sind manchmal sternartig verwachsen. Sehr schwache Polarisierung, gerade Auslöschung.  $\text{HgCl}_2$ : Nadeln von  $200\ \mu$  Länge,  $4\ \mu$

Breite, zu Büscheln oder Dendriten verwachsen, schwach polarisierend, gerade auslöschend.  $K_2Cr_2O_7$ : Nadeln, 40  $\mu$  Länge, 4  $\mu$  Breite, einzeln oder verwachsen, sehr schwach polarisierend, gerade Auslöschung.  $KNO_3$ : Prismen und Nadeln, ungefähr 40  $\mu$ , von gar keiner Polarisation.  $KMnO_4$ : einzelne Prismen und Tafeln, sehr schwache Polarisation. Gerade Auslöschung.

JJK: braun, amorph. BrBrK: gelb, amorph.

HCl: kein Niederschlag. PWo: weiß, amorph. SiWo: gelblich, amorph. Pi: gelb, amorph, aber auch Nadeln von ungefähr 40  $\mu$  Länge, und Prismen; gar keine Polarisation.

$Na_2CO_3$ : Ausscheidung öligier Tropfen. KOH: amorphe Ausscheidung.  $NH_3$ : Prismen, sternartig verwachsen, Tafeln unvollkommen ausgebildet, verwachsen. Größe bis 60  $\mu$ . Mittlere Polarisation. Gerade Auslöschung.

### 18. Conessin.

$PtCl_4$ ,  $AuCl_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ : gelb, amorph.  $CdCl_2$ : kein Niederschlag.  $HgCl_2$ : weiß, amorph.  $K_4FeCy_6$ : graugelb, amorph.  $K_3FeCy_6$ : gelbgrün, amorph.  $KNO_3$ : kein Niederschlag.

JJK: braun, amorph. BrBrK: gelb, amorph.

$HNO_3$ : kein Niederschlag. PWo, SiWo: weiß, amorph. Pi: gelb, amorph.

$Na_2CO_3$ , KOH: weiß, amorph.

### 19. Corydalin.

$PtCl_4$ ,  $AuCl_3$ ,  $K_4FeCy_6$ ,  $K_3FeCy_6$ ,  $K_2Cr_2O_7$ : gelb, amorph.  $HgCl_2$ : weiß, amorph.  $CdCl_2$ : sehr dünne Nadeln zu kleinen Sternen von ungefähr 10  $\mu$  verwachsen.

JJK: rotbraun, amorph. BrBrK: gelb, amorph.

$HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ : weiß, amorph. PWo: gelb, glasig. SiWo, Pi: gelb, amorph.

$NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ : gelblich, amorph.

### 20. Bulbocapnin.

$PtCl_4$ : braungelber Niederschlag, anfangs amorph, später krystallinische Nadeln (10  $\mu$  Länge, 1  $\mu$  Breite), die sternartig

verbunden und vierteilig sind. Schwache Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{AuCl}_3$ : gelbbrauner, amorpher Niederschlag.  $\text{CdCl}_2$ : sehr dünne, aber lange Nadeln, 200  $\mu$  Länge, 4  $\mu$  Breite, sternartig verwachsen (Fig. 22). Schwache Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{HgCl}_2$ : feine Nadeln, 4  $\mu$  Länge, 1  $\mu$  Breite, schwach polarisierend, gerade Auslöschung.  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ : weiß, amorph.  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ : gelb, amorph.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : dünne Nadeln, 20  $\mu$  Länge, 2  $\mu$  Breite, selten einzeln, fast immer sternartig verwachsen, schwach polarisierend.  $\text{KNO}_2$ : Prismen, oft Zigarrenform, 20  $\mu$  Länge, 4  $\mu$  Breite, am öftesten einzeln, manchmal zu zweien kreuzartig oder sternartig verwachsen. Schwache Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{K}_2\text{SO}_8$ : gelbe, sehr feine, sternartig verwachsene Nadeln von schwacher Polarisation.

JJK: braune Nadeln, 200  $\mu$  Länge, 4  $\mu$  Breite, sternartig oder buschartig verwachsen (Fig. 23). Schwache Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{BrBrK}$ : gelb, amorph.

$\text{HNO}_3$ : farblose Prismen, fast immer verwachsen (Fig. 24), 40  $\mu$  Länge, 4  $\mu$  Breite, ziemlich stark polarisierend.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Rechtecke, Quadrate bis 20  $\mu$ ; deren Umrisse sind nicht geradlinig, sondern konkav (Fig. 25). Oft sind drei Seiten geradlinig und nur eine konkav. Sehr starke Polarisation, gerade Auslöschung.  $\text{PW}_o$ : weißer, teilweise krystallinischer, teilweise amorpher Niederschlag. Krystallform: Prismen 40  $\mu$  Länge, 4  $\mu$  Breite, von undeutlichen Umrisen, schwach polarisierend, gerade auslöschend.  $\text{SiWo}$ : weiß, amorph.  $\text{Pi}$ : gelb, amorph.

## 21. Ditain.

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : gelb, amorph.  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ : weiß, amorph.  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ : kein Niederschlag.

Ammoniumoxalat: keine brauchbare Reaktion.

JJK: braun, amorph.  $\text{BrBrK}$ : gelb, amorph.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SiWo}$ : kein Niederschlag.  $\text{PW}_o$ : gelblich, amorph.  $\text{HCl}$ : Prismen, vorwiegend von 20 bis 100  $\mu$  Länge, von 2 bis 10  $\mu$  Breite. Starke Polarisation, gerade Auslöschung.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ : krystallinische Fällung.  $\text{KOH}$ : amorpher Niederschlag.



**22. Cephaelin.**

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ : gelb, amorph.  
 $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : gelbbraun, amorph.

JJK: braunrot, amorph. BrBrK: gelb, amorph.

$\text{HNO}_3$ : weiß, amorph.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : kein Niederschlag. PWo, SiWo: gelblich, glasig. Pi: gelb, amorph.

$\text{NH}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : gelb, amorph.

**23. Erythrophlein.**

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ : weiß, amorph.  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : gelb, amorph.  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ : grün, amorph.

JJK: gelbbrauner, amorpher Niederschlag. BrBrK: gelb, amorph.

$\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : kein Niederschlag.  $\text{HNO}_3$ : farblose Tropfen. PWo: weiß, amorph. SiWo: glasig, amorph. Pi: gelb, amorph.

$\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ : weiß, amorph.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : grau, amorph.

**24. Gelseminin.**

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : gelb, amorph.  $\text{HgCl}_2$ : weiß, amorph.  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{CdCl}_2$ : kein Niederschlag.

JJK: gelbbraun, amorph. BrBrK: gelb, amorph.

$\text{HNO}_3$ : kein Niederschlag. PWo, SiWo, Pi: gelb, amorph.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ : weiß, amorph.

**25. Lupinin.**

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : kein Niederschlag.  $\text{AuCl}_3$ : goldgelbe Prismen, Plättchen, am öftesten einzeln, selten verwachsen, 10 bis 20  $\mu$ , ziemlich stark polarisierend, gerade auslöschend.  $\text{CdCl}_2$ : gelb, amorph.  $\text{HgCl}_2$ : weiß, amorph.  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ : Tropfen.

JJK: braunrote Tropfen. BrBrK: gelbe, dünne Plättchen, unvollkommen ausgebildet, gut polarisierend.

$\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : kein Niederschlag. PWo: gelb, glasig. SiWo: gelbbraun, amorph. Pi: kein Niederschlag.

$\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ : kein Niederschlag.

## 26. Apomorphin.

PtCl<sub>4</sub>: gelb, amorph. AuCl<sub>3</sub>: rot, amorph. HgCl<sub>2</sub>: weiß, amorph, auch bei Gegenwart von Essigsäure und Bromnatrium. CdCl<sub>2</sub>: kein Niederschlag. K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>: gelb, amorph. K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub>: gelbgrün, amorph. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: dunkelgrün, amorph.

JJK: braun, amorph, auch in Gegenwart von Essigsäure. BrBrK: feine Nadeln, 40  $\mu$  Länge, 1  $\mu$  Breite, rotbraun, sternartig angeordnet.

HCl: farblose Prismen, einzeln oder zu Kreuzen verwachsen (Fig. 26), 100  $\mu$  Länge, 10  $\mu$  Breite, ziemlich starke Polarisation, gerade Auslöschung. PWo: gelblich, glasig. SiWo: farblos, glasig. Pi: gelb, amorph.

KOH, NH<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: weiß, amorph.

## 27. Apocodein.

PtCl<sub>4</sub>, AuCl<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub>: graugelb, amorph. HgCl<sub>2</sub>: graugelb, amorph, auch in Gegenwart von Natriumbromid und Salzsäure. CdCl<sub>2</sub>: schmutziggelb, amorph. K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>: gelbbraun, amorph. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: graugelb, glasig.

JJK: braunrot, amorph. BrBrK: braungelb, amorph.

HCl: graugelb, amorph. HNO<sub>3</sub>: graubraun, amorph. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: kein Niederschlag. PWo, SiWo: gelbgrau, amorph. Pi: gelbbraun, amorph.

NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, NH<sub>3</sub>: graubraun, amorph.

## 28. Hydrocotarnin.

PtCl<sub>4</sub>: gelber, amorpher Niederschlag, übergeht in gelbe Prismen, die bis 100  $\mu$  Länge, bis 4  $\mu$  Breite haben. Dieselben sind gegliedert, oft unregelmäßig verwachsen. Sehr schwache Polarisation, gerade Auslöschung. AuCl<sub>3</sub>: gelber, amorpher Niederschlag, übergeht in Krystalle, die treppenartig und blätterartig verwachsen sind. Einzelne Krystalle haben bis 50  $\mu$ . Ziemlich starke Polarisation, gerade Auslöschung. CdCl<sub>2</sub>: kein Niederschlag. HgCl<sub>2</sub>: Stäbe und Nadeln, die dendritisch und sternartig verwachsen sind, 800  $\mu$  Länge, 10  $\mu$  Breite. Recht

starke Polarisation.  $K_4FeCy_6$ : farblose, dünne Krystalle, gefiedert, sternartig verwachsen (Fig. 27), 50  $\mu$  Länge, 10  $\mu$  Breite, mittlere Polarisation.  $K_3FeCy_6$ : farblose, dicke, prismatische Krystalle, fast ausnahmslos zu runden Sternchen, bis 20  $\mu$  verwachsen. Ziemlich lebhaft Polarisation, gerade Auslöschung.  $K_2Cr_2O_7$ : gelbe Krystalle, die grasartig ausschauen, bis 600  $\mu$  Länge, bis 5  $\mu$  Breite, lebhaft Polarisation, gerade Auslöschung.

JJK: braunrote Tropfen, übergehen langsam in gelbbraune Blättchen, bis 40  $\mu$  Länge, bis 10  $\mu$  Breite, auch in sehr charakteristische Plättchen von nicht ganz scharfen Umrissen (Fig. 28). Mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung. BrBrK: liefert krystallinische Formen der Fig. 29; Länge bis 600  $\mu$ , Breite bis 10  $\mu$ . Mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung.

$HNO_3$ : kein Niederschlag. PWo, SiWo: gelb, amorph.

$Na_2CO_3$ , KOH,  $NH_3$ : ölige Tropfen.

### 29. Äthylnarceïn.

$PtCl_4$ ,  $CdCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $K_4FeCy_6$ : weiß, amorph.  $AuCl_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ : gelb, amorph.  $K_3FeCy_6$ : kein Niederschlag.

JJK: rotbraun, amorph. BrBrK: hellgelb, amorph.

$HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ : kein Niederschlag. SiWo, Pi: gelb, amorph. PWo: weiß, amorph.

$NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , KOH: weiß, amorph.

### 30. Pereirin.

$PtCl_4$ ,  $CdCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $K_4FeCy_6$ : gelb, amorph.  $AuCl_3$ : ziegelrot, amorph.  $K_3FeCy_6$ : gelbbraun, amorph.  $K_2Cr_2O_7$ : gelbrot, amorph.

JJK: rotbraun, amorph. BrBrK: graubraun, amorph.

HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ : hellgelb, amorph. PWo: kein Niederschlag. SiWo: farblos, glasig. Pi: gelbbraun, amorph.

$NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NH_3$ : hellgelb, amorph.

### 31. Pilokarpidin.

$PtCl_4$ : dünne Platten, die oft aufeinanderliegen. Oft rechtwinkelige, sehr gut ausgebildete Krystalle (Fig. 30), ungefähr



100  $\mu$  Länge. Sehr lebhaft Polarisation, gerade Auslöschung. Platinjodid: braunschwarze Prismen, immer dendritisch zusammengewachsen, von schöner Zeichnung (Fig. 31), bis 500  $\mu$  Länge; Breite ungefähr 5  $\mu$ . Sehr schwache Polarisation. Platinbromid: gelbe Dendrite, oft sternartig verwachsene Blätter, ungefähr 100  $\mu$ , fast nicht polarisierend.  $\text{AuCl}_3$ : gelber, amorpher Niederschlag oder Tropfen.  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : kein Niederschlag.

JJK: gelbbrauner, amorpher Niederschlag. BrBrK: gelber Niederschlag.

PWo, SiWo, Pi: gelb, amorph.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ : Tropfen. KOH,  $\text{NH}_3$ : kein Niederschlag.

### 32. Oxysparteïn.

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : kein Niederschlag.  $\text{AuCl}_3$ : gelb, amorph.  $\text{CdCl}_2$ : weiß, amorph.

JJK: braunrot, amorph. BrBrK: gelb, amorph, später Tropfen.

$\text{HNO}_3$ : kein Niederschlag. SiWo: farblos, amorph. PWo: glasig, amorph. Pi: Nadeln, die kreuzartig verbunden sind. 50  $\mu$  Länge, 2  $\mu$  Breite. Mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ : milchige Trübung.  $\text{NH}_3$ : kein Niederschlag.

### 33. Sabadin.

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HgCl}_2$ : kein Niederschlag.  $\text{AuCl}_3$ : gelb, amorph.  $\text{CdCl}_2$ : farblose, scharf begrenzte Tafeln, ungefähr 10  $\mu$  (Fig. 32), mittelstarke Polarisation, gerade Auslöschung.

JJK: braunrot, amorph. BrBrK: gelblich, amorph.

$\text{HNO}_3$ : Prismen, deren schmälere Seiten geteilt sind; einfache Krystalle oder sternartige und kreuzartige Konglomerate (Fig. 33). Ungefähr 40  $\mu$  Länge, 10  $\mu$  Breite. Mittelstarke Polarisation, schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel  $35^\circ$ . PWo: kein Niederschlag. SiWo: farblos, amorph. Pi: gelb, amorph.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KOH,  $\text{NH}_3$ : farblos, amorph.

**34. Sabadinin.**

$\text{PtCl}_4$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ : kein Niederschlag.  $\text{AuCl}_3$ : gelb, amorph.

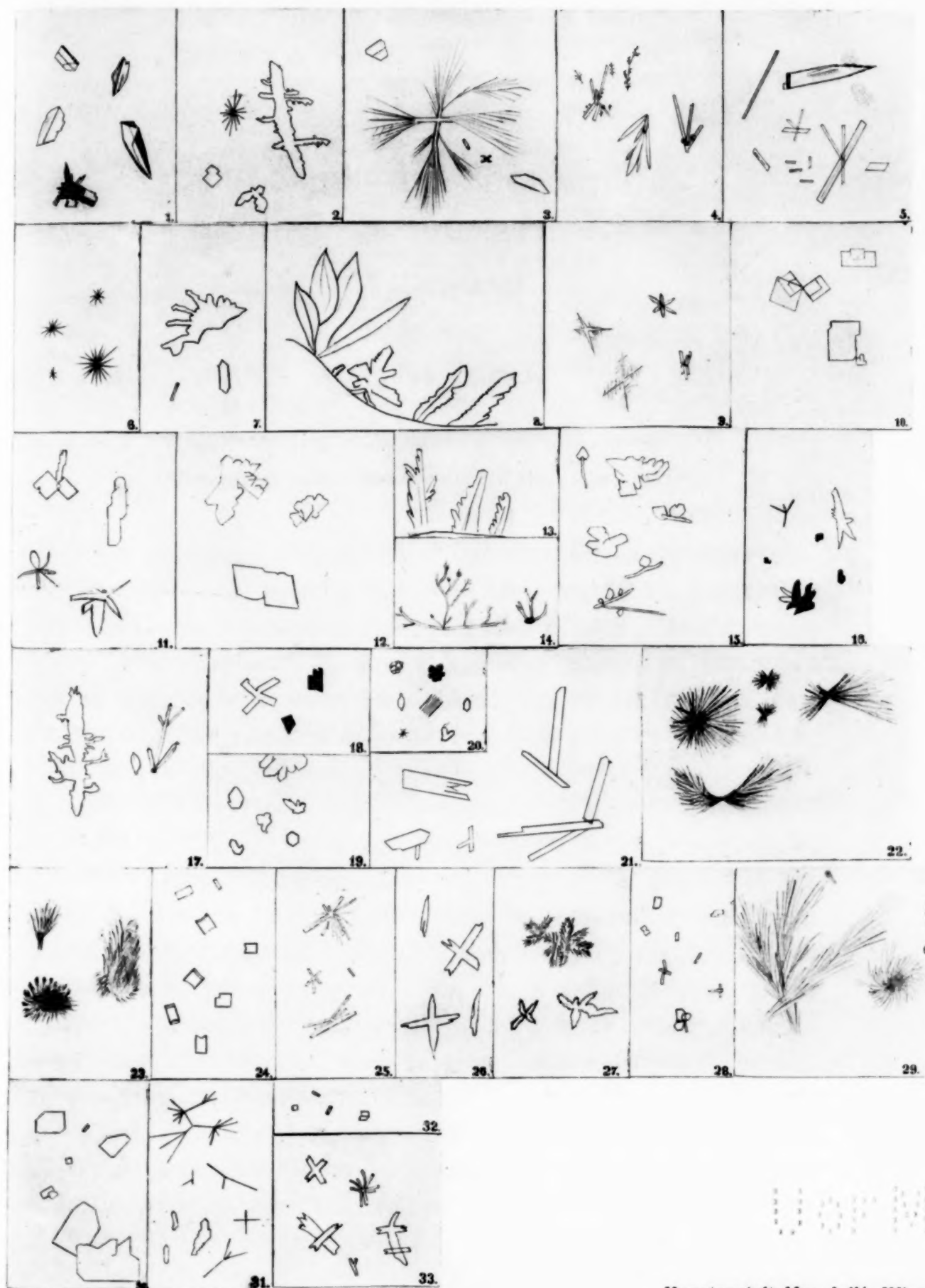
JJK: braun, amorph. BrBrK: gelb, amorph.

SiWo, PWo: farblos, glasig. Pi: gelb, amorph.

KOH: gelb, amorph.







Kunstanstalt Max Jaffé, Wien.

1900

## Zur Chemie des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L.)

(IV. Mitteilung)

von

Dr. Julius Zellner.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Dezember 1910.)

Vor mehreren Jahren habe ich von den Resultaten Mitteilung gemacht, welche mir eine eingehende Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Fliegenpilzes geliefert hatte. In bezug auf diesen Gegenstand haben sich seitdem einige weitere, die früheren Beobachtungen ergänzende Tatsachen ergeben, über welche ich in den folgenden Zeilen kurz berichten möchte.

### I.

Ich habe seinerzeit<sup>1</sup> aus dem Fliegenpilz einen Körper isoliert, den ich auf Grund seiner Eigenschaften mit dem Tanret'schen Ergosterin identifizieren zu dürfen glaubte. Schon damals habe ich angegeben, daß die Reindarstellung dieses Körpers auf Schwierigkeiten stößt,<sup>2</sup> und habe später die Vermutung ausgesprochen, daß es sich um ein Gemisch zweier sehr ähnlicher Substanzen handelt.<sup>3</sup> Inzwischen ist es mir gelungen, den ergosterinartigen Körper und seinen Begleiter in nahezu reinem Zustand herzustellen und deren Eigenschaften genauer zu studieren.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1905, p. 738.

<sup>2</sup> Monatshefte, 1905, p. 265 und 268.

<sup>3</sup> Chemie der höheren Pilze, 1907, p. 33.



Es wurde folgendermaßen verfahren: die Rohabscheidung des ergosterinartigen Körpers,<sup>1</sup> welche zur Beseitigung verseifbarer Stoffe zweimal aus alkalihaltigem Alkohol umkrystallisiert worden war, wird in der etwa 20fachen Menge 90prozentigen Alkohols in der Siedehitze gelöst, sodann die Lösung durch Einsenken in kaltes Wasser und Umschwenken auf 50 bis 55° abgekühlt und die ausgeschiedene Krystallisation in einem Warmwassertrichter bei gleicher Temperatur abgesaugt (Partie A). Die abgesaugte Mutterlauge bleibt einige Stunden stehen, bis sie vollständig abgekühlt ist, die dabei ausgeschiedene Substanz wird abfiltriert (Partie B) und die davon abfließende Lösung durch Destillation vom Alkohol befreit, wobei sich ein Rückstand (C) ergibt. Aus der Partie A erhält man bei öfterem Wiederholen der erwähnten Prozedur bald einen einheitlich aussehenden Körper, welcher die seinerzeit angegebenen Eigenschaften besitzt, bei 154° sintert, jedoch erst bei 159° völlig schmilzt. Weiter konnte der Schmelzpunkt nicht gesteigert werden. Der Körper ist in reinem Zustand auch in heißem Alkohol nur schwer löslich, in Benzol, Toluol, Essigester, Äther, Aceton und Petroläther löst er sich nur in der Wärme leicht, hingegen wird er von Chloroform auch in der Kälte leicht aufgenommen. Das für die Analyse benutzte Produkt war mit Tierkohle entfärbt und zuletzt aus Alkohol oder aus wasserhaltigem Essigester krystallisiert worden. Im ersteren Fall erhält man glänzende Blättchen, im zweiten schöne lange Nadeln. Das Aussehen dieser Krystallisationen habe ich seinerzeit bereits beschrieben. Durch einfaches Umkrystallisieren aus Alkohol läßt sich der Stoff nicht völlig von seinem Begleiter befreien und daher kam es, daß seinerzeit der Schmelzpunkt konstant, aber etwas niedriger gefunden wurde. Scharf ist derselbe in keinem Falle.

Die Analyse ergab:

Wasserbestimmung: Sowohl die aus Alkohol wie aus nicht getrocknetem Essigester erhaltenen Krystalle enthalten Krystallwasser. Die Bestimmung desselben geschah in einer Wasserstoffatmosphäre bei 105 bis 115°, da die Substanz das

---

<sup>1</sup> Monatshefte, 1905, p. 264.

Erhitzen an der Luft nicht verträgt. Selbst im Wasserstoffstrom färbt sich der Körper ein wenig gelblich.

0.3485 g Substanz verloren 0.0165 g an Gewicht. Daher  $H_2O = 4.73\%$ .

Elementaranalyse: Da die Substanz beim Trocknen bei  $100^\circ$  eine merkliche Zersetzung erfährt, wurde sie samt dem Krystallwasser analysiert. Sie wurde einige Tage an der Luft und dann ein paar Stunden im Exsikkator getrocknet, wobei sie nicht merklich an Gewicht abnimmt. Immerhin mag der Krystallwassergehalt die Ursache sein, daß keine völlig stimmenden Zahlen erhalten wurden.

1. 0.1883 g Substanz gaben 0.5558 g  $CO_2$  und 0.1871 g  $H_2O$ , daher  $C = 80.50\%$  und  $H = 11.04\%$ .
2. 0.1993 g Substanz lieferten 0.5863 g  $CO_2$  und 0.1904 g  $H_2O$ , daher  $C = 80.23\%$  und  $H = 10.61\%$ .

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{26}H_{40}O + H_2O$	Berechnet für $C_{26}H_{44}O + H_2O$
$H_2O \dots$	4.73%	4.66%	4.61%
C.....	80.37	80.82	80.00
H.....	10.82	10.87	11.79

Drehungsvermögen: Dasselbe wurde bei 18 bis  $20^\circ$  in Chloroformlösung im 2 dm-Rohr mittels eines Schmidt-Haenschen Polarisationsapparates mit Doppelkeilkompensation bestimmt.

1. 0.3500 g in 25 cm<sup>3</sup> Chloroform drehen  $9.9^\circ$  Ventzke nach links. Daher  $[\alpha] = -122.5^\circ$ .
  2. 0.2595 g in 25 cm<sup>3</sup> Chloroform drehen  $-7.2^\circ$  V.  $[\alpha] = -120.2^\circ$ .
  3. 0.6244 g in 25 cm<sup>3</sup> Chloroform drehen  $-17.4^\circ$  V.  $[\alpha] = -120.8^\circ$ .
  4. 0.7489 g in 25 cm<sup>3</sup> Chloroform drehen  $-21.0^\circ$  V.  $[\alpha] = -121.5^\circ$ .
- Im Mittel:  $[\alpha] = -121.2^\circ$ .

Da die erhaltenen Analysenzahlen einen sicheren Schluß auf die Formel des Körpers nicht zulassen, habe ich das Azetylprodukt, welches ich seinerzeit gewonnen und analysiert hatte, nochmals dargestellt. Die Ausbeute ist glatt und das Produkt ist, wenn man von reiner Muttersubstanz ausgeht, nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Alkohol sofort

analysenrein. Wenn nötig, kann man aus Alkohol-Benzolgemisch umkrystallisieren. Die Substanz schmilzt bei 169 bis 170° unter schwacher Gelbfärbung. Den damals angegebenen Eigenschaften wäre noch hinzuzufügen, daß die Krystalle sechseitige Blättchen darstellen, welche denen des Ausgangsproduktes auch in den Winkelwerten sehr ähnlich sind. Aus Essigester und Aceton erhält man ähnliche, perlmutterglänzende Krystalle wie aus Alkohol-Benzolmischung, das letztere Lösungsmittel, allein angewandt, liefert weniger gut ausgebildete Krystalle.

Das Azetylprodukt wie seine Muttersubstanz färben sich nach längerem Stehen im Lichte gelblich.

Analyse: 1. 0.1881 g Substanz lieferten 0.5631 g CO<sub>2</sub> und 0.1761 g H, also C = 81.64% und H = 10.40%.

2. 0.1981 g Substanz ergaben 0.5937 g CO<sub>2</sub> und 0.1854 g H, daher C = 81.73% und H = 10.39%.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den seinerzeit gefundenen (C = 81.69% und H = 10.51%) gut überein.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>
C.....	81.69%	81.95%	81.16%
H .....	10.43	10.24	11.11

Drehungsvermögen: 0.4709 g, in 25 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, drehen im 2 dm-Rohr (im selben Apparat wie oben) 9.7° Ventzke nach links (bei 18° C.). Daher  $[\alpha] = -89.2^\circ$ .

Die Analysenzahlen des Azetylproduktes weisen wohl mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß demselben die Formel C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> und daher dem Ausgangsprodukt die Formel C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O + H<sub>2</sub>O, welche nach Tanret diejenige des Ergosterins<sup>1</sup> ist, zukommt. Auch der Schmelzpunkt und das Drehungsvermögen des Azetylproduktes stimmen mit den von Tanret<sup>2</sup> und Ottolenghi<sup>3</sup> angegebenen Werten ziemlich über-

<sup>1</sup> Freilich gibt Ottolenghi die Formel des Ergosterins zu C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O + H<sub>2</sub>O oder C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O + H<sub>2</sub>O an, welche mit meinen Analysenzahlen nicht gut übereinstimmt.

<sup>2</sup> Chem. Zentralblatt, 1889, I, p. 421.

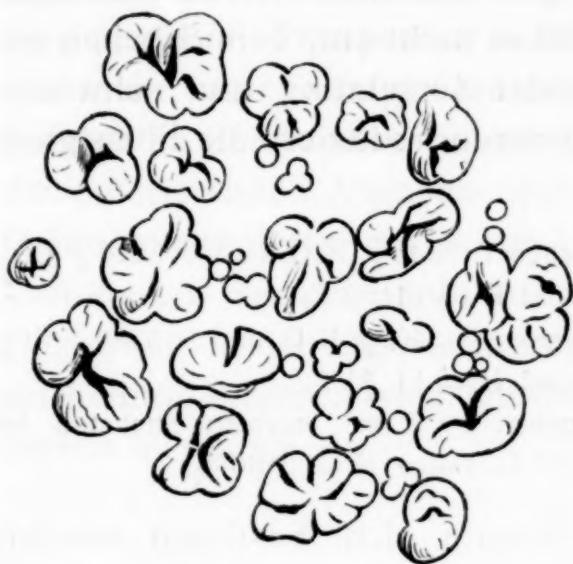
<sup>3</sup> Chem. Zentralblatt, 1906, I, p. 541.



ein (Tanret gibt an: Fp. 169 bis 176°,  $[\alpha] = -80^\circ$ , Ottolenghi: Fp. 165°,  $[\alpha] = -89^\circ$ ). Trotzdem erscheint mir die seinerzeit angenommene Identität des Ergosterins und des ihm ähnlichen Körpers aus dem Fliegenpilz fraglich, und zwar mit Rücksicht auf die etwas abweichenden Werte des Schmelzpunktes und des optischen Drehungsvermögens. Um eine sichere Entscheidung zu treffen, wird die neuerliche Herstellung und unmittelbare Vergleichung der fraglichen Stoffe

nötig sein. Ich komme übrigens auf diesen Gegenstand unten noch einmal zurück.

Die in Alkohol leichter löslichen Anteile der Partie *A* werden mit der Partie *B* vereinigt und das oben erwähnte Verfahren mit entsprechend kleineren Mengen Lösungsmittel fortgesetzt, wobei man noch eine Portion des oben beschriebenen Körpers erhält. Das übrige wird mit der Partie *C* vereinigt, neuerlich



Vergrößerung etwa 400 fach.

dem Krystallisationsverfahren unterworfen und sodann, nach Beseitigung der in 55° warmem Alkohol schwer löslichen Zwischenfraktionen, so lange mit kaltem Äther extrahiert, bis der Rückstand die Liebermann'sche Reaktion (mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure) nicht mehr zeigt. Schließlich wird der Körper mehrmals aus siedendem Essigester umkrystallisiert, aus welchem er sich beim Erkalten als sandiges Pulver ausscheidet. Diese Ausscheidung ist nicht eigentlich krystallisiert, sondern erscheint (in reinstem Zustand) in Form kugeliger, oft miteinander verwachsener Sphärokrystalle, wie sie in vorstehender Abbildung dargestellt sind. Aus anderen Lösungsmitteln scheidet sich der Stoff meist als durchscheinende Gallerte aus, so z. B. aus Benzol oder Petroläther. Er ist in Wasser unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Solventien, wie Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Holzgeist, Eisessig etc., in der Hitze ziemlich gut, in der Kälte dagegen sehr schwer

löslich. Petroläther löst auch in der Siedehitze nur wenig. Da der Körper in kaltem Chloroform nur sehr wenig löslich ist, so läßt sich mit Hilfe dieses Lösungsmittels eine Trennung von dem ergosterinartigen Körper durchführen, welche vielleicht dem von mir angewandten Trennungsverfahren vorzuziehen ist.

Der Stoff sintert bei  $127^{\circ}$ , schmilzt bei  $133^{\circ}$ , bräunt sich hierauf unter Entwicklung weißer, fettartig riechender Dämpfe und verkohlt schließlich. Er enthält etwas Stickstoff, keinen Schwefel und Phosphor, hingegen sonderbarerweise eine Spur Asche. In heißem Wasser quillt er nicht auf, beim Kochen mit 2prozentiger Schwefelsäure findet Zersetzung und schwache Quellung statt; nach dem Filtrieren reduziert die Flüssigkeit deutlich Fehling'sche Lösung.

Analyse: 1.  $0.2172\text{ g}$  Substanz gaben  $0.2345\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0.5120\text{ g CO}_2$ , daher  $\text{C} = 64.27\%$  und  $\text{H} = 11.99\%$ .  
2.  $0.2260\text{ g}$  Substanz lieferten  $0.2402\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0.5389\text{ g CO}_2$ , somit  $\text{C} = 65.02\%$  und  $\text{H} = 11.81\%$ .  
3.  $0.5100\text{ g}$  Substanz gaben  $10.8\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff bei  $725\text{ mm}$  Druck und  $22^{\circ}\text{ C}$ . Daher  $\text{N} = 2.30\%$ .

Das Drehungsvermögen konnte nicht bestimmt werden, da der Stoff in allen bisher versuchten Lösungsmitteln in der Kälte zu wenig löslich ist.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, daß der fragliche Körper augenscheinlich der Gruppe der Zerebrine angehört. Die analytischen Daten gestatten vorläufig nicht die Aufstellung einer empirischen Formel; bemerkenswert ist der hohe Wasserstoffgehalt des Körpers, welcher übrigens kein Krystallwasser enthält. Einen recht ähnlichen Stoff haben Bamberger und Landsiedl<sup>1</sup> aus *Lycoperdon Bovista* isoliert, mein Körper unterscheidet sich von demselben hauptsächlich durch den niedrigeren Schmelzpunkt. Das vorliegende Zerebrin (Zerebrosid) dürfte neben dem Prozeß der Fettspaltung, der, wie ich seinerzeit gezeigt habe, im Fliegenpilz vor sich geht, wenn derselbe altert oder getrocknet wird, aus dem Protagon gebildet werden. Es findet sich, wie man mikroskopisch feststellen kann, in der Fällung, welche man aus dem Rohfett bei der

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1905, p. 1109.

Behandlung mit heißem Petroläther erhält, in Form kleiner gelbbrauner Kügelchen, welche an den relativ großen Krystallen des ergosterinartigen Körpers haften, und ist somit präformiert im Pilz vorhanden.

Nachdem nun der Nachweis erbracht ist, daß Zerebroside in zwei, systematisch einander ziemlich fernstehenden Pilzarten vorkommen, ist die Annahme, daß derartige Stoffe in den Pilzen in weiterer Verbreitung anzutreffen sein werden, wohl zulässig; es ist nicht unwahrscheinlich, daß manche der aus verschiedenen Pilzspezies isolierten ergosterinartigen Körper mit mehr oder weniger erheblichen Mengen der bisher nicht beachteten Zerebrine verunreinigt waren und daß namentlich die differierenden Angaben über Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen auf diesen Umstand zurückzuführen sind. Von diesem Gesichtspunkt aus ist zu hoffen, daß die bisherige Unklarheit in der Ergosteringruppe<sup>1</sup> wenigstens eine teilweise Aufhellung erfahren wird. Diesbezügliche Untersuchungen sind bereits im Gange.

## II.

Die Angabe Scholl's,<sup>2</sup> daß man aus dem Steinpilz (*Boletus edulis*) auf verhältnismäßig einfache Weise Chitin erhalten kann, einerseits und meine abweichenden Beobachtungen am Maisbrand<sup>3</sup> andererseits veranlaßten mich, das Verfahren Scholl's am Fliegenpilz nachzuprüfen.

Im Ausgangsmaterial (getrockneten und fein geschnittenen Fliegenpilzen, welche etwa ein Monat vorher gesammelt worden waren) wurde zunächst der Stickstoff- und Aschengehalt bestimmt.

Der Feuchtigkeitsgehalt betrug 14·30%. Vom getrockneten Material ergaben 5·9435 g Substanz 0·4035 g Asche. 1·6648 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 8·75 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vom Titre 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0·00688 g N.

Nun wurde das Material einige Male mit kaltem Wasser (je 24 Stunden) extrahiert und hierauf mehrfach mit heißem

<sup>1</sup> Vgl. Zellner, Chemie der höheren Pilze, 1907, p. 27 ff.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1908, p. 1023.

<sup>3</sup> Ebenda, 1910, p. 441.



Wasser ausgezogen, bis keine erheblichen Substanzmengen mehr in Lösung gehen. Ein Teil der so vorbehandelten Masse wurde getrocknet und analysiert.

2·5300 g Substanz gaben 0·032 g Asche. 1·8375 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 8·05 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von obigem Titre.

Das übrige wurde nun dem Scholl'schen Verfahren, d. h. dem abwechselnden Auskochen mit 10prozentiger Lauge und Wasser unterworfen. Die Prozedur wurde fünfmal wiederholt. Es tritt dabei keine Dunkelfärbung des unlöslichen Anteils ein, wie ich sie bei holz- und lederartigen Polyporeen und beim Maisbrand beobachtet hatte, vielmehr bildet das Produkt eine gelbliche voluminöse Masse, während erhebliche Mengen braun gefärbter Substanzen in Lösung gehen. Das schließlich sorgfältig ausgewaschene Material schrumpft beim Trocknen sehr zusammen und bildet gelbgraue, harte Krümeln. Die von Scholl zuletzt noch angewandte Bleichung des Materials habe ich nicht durchgeführt, da sie mir für den Zweck der Vergleichung nicht wesentlich erschien. Das oben erwähnte Produkt wurde analysiert.

1·5010 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 12·0 cm<sup>3</sup> obiger Schwefelsäure. 1·009 g Substanz ergaben 0·0227 g Asche.

Die analytischen Daten seien zum Zwecke der Übersicht und der Vergleichung mit den am Maisbrand erhaltenen Zahlen hier zusammengestellt:

	Asche	Stickstoff	Stickstoff, auf aschenfreie Substanz berechnet
Natives Material .....	6·78 <sub>0</sub>	3·61 <sub>0</sub>	3·87 <sub>0</sub>
Mit Wasser erschöpftes Material ..	1·26	3·00	3·03
Nach Scholl behandeltes Material	2·25	5·50	5·62

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß durch die Behandlung mit Wasser der Stickstoffgehalt (geradeso wie beim Maisbrand) bedeutend herabgedrückt wird, was in der Extraktion von Eiweißkörpern, Basen etc. begründet ist. Während die

nun folgende Laugenbehandlung beim Maisbrand kein merkliches Ansteigen des Stickstoffgehaltes zur Folge hatte, zeigt sich hier genau so, wie es Scholl für *Boletus edulis* angibt, eine bedeutende Erhöhung des Prozentgehaltes an Stickstoff. Es ist also klar, daß die Scholl'sche Methode bei fleischigen Pilzen anwendbar ist, um reines Chitin zu erhalten, nicht aber bei holzigen oder lederigen Pilzmembranen. Diese Verschiedenheit der Pilzzellwand zeigt sich, wie bereits erwähnt, äußerlich daran, daß die holz- und lederartigen Pilze, wie *Polyporus igniarius*, *fomentarius*, Maisbrand etc., nach dem Scholl'schen Verfahren ein dunkelbraun bis schwarz gefärbtes Produkt liefern, während bei den fleischigen Pilzen (auch ohne Bleichung) eine blaßgelbliche, nach dem Trocknen hornähnlich gefärbte Masse erhalten wird.

Das zuletzt erwähnte Produkt mit 5.50% Stickstoffgehalt wurde auf dem Wasserbad einige Zeit mit rauchender Salzsäure behandelt, wobei unter Braunfärbung das meiste in Lösung geht. Nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Glukosamin in Krystallen aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus schwach salzsaurem Wasser rein erhalten werden.

Chlorbestimmung: 0.4683 g Substanz gaben 0.3080 g AgCl, daher  $\text{Cl} = 16.27\%$ , berechnet  $16.47\%$ .

Die Ausbeute an dem oben erwähnten chitinreichen Produkt ist gering (zirka 4% des lufttrockenen Ausgangsmaterials). Es zeigt also, wie zu erwarten war, die Membransubstanz des Fliegenpilzes mit der des Steinpilzes die weitestgehende Ähnlichkeit.

Was durch die Laugenbehandlung in Lösung gebracht wird, läßt sich größtenteils durch Neutralisation mit Essigsäure und Zusatz von Alkohol ausfällen, wenn die Lösung genügend konzentriert war. Die Fällung bildet graugelbe Flocken, welche auf dem Filter zu einer zähfädigen, fast schwarzen Masse sich vereinigen. Dieselbe wird mit Alkohol gut ausgewaschen und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Produkt quillt in heißem Wasser, löst sich aber darin nur sehr wenig auf, leicht ist es nur in heißer Lauge löslich. Diese alkalische

Lösung gibt mit Fehling'scher Lösung keine Fällung und fast keine Reduktion. Wird die Substanz hingegen einige Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht, so erhält man nach dem Filtrieren und Neutralisieren mit Fehling'scher Lösung eine starke Kupferoxydulausscheidung. Es sind also jedenfalls kohlehydratartige Stoffe vorhanden. Als einfacher Verseifungsprozeß esterartiger Verbindungen von Chitin und Kohlehydraten ist die Laugenbehandlung trotzdem nicht anzusehen. Obwohl nämlich nach der Extraktion mit Wasser nur geringe Mengen Eiweißkörper durch die Lauge in Lösung gebracht werden,<sup>1</sup> enthalten die alkalischen Extrakte doch erhebliche Mengen Stickstoff und die Ausbeute an Chitin ist weit geringer, als man nach dem Stickstoffgehalt des mit Wasser erschöpften Materials erwarten sollte. Ich möchte diesbezüglich auf das an anderer Stelle Gesagte<sup>2</sup> verweisen.

<sup>1</sup> Als Reagens dienten Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure. Man vgl. auch Hofmann, Über die chemischen Bestandteile einiger Pilze, Dissertation, Zürich 1901, und Winterstein, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 26, p. 438.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1910, p. 454.



# Über eine Bildungsweise alkylierter Anthrachinone aus alkylierten Benzoylchloriden und Aluminiumchlorid

(I. Mitteilung)

von

**Chr. Seer.**

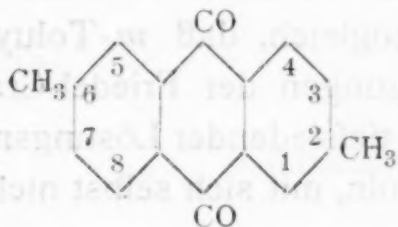
Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1911.)

Die vor kurzem erschienenen Arbeiten von Lavaux<sup>1</sup> über Dimethylantracene veranlassen mich, schon jetzt Mitteilung zu machen über eine neue Synthese von Anthrachinonderivaten, die ich bereits vor zwei Jahren auf Anregung von Herrn Prof. R. Scholl ausgeführt habe, und mit deren Prüfung auf ihre weitere Anwendungsfähigkeit ich zurzeit noch beschäftigt bin.

Es sind vor allen Dingen zwei Gründe, welche mir die Veröffentlichung meiner bisherigen Resultate wünschenswert erscheinen lassen: erstens der Umstand, daß ein von mir synthetisch dargestelltes Dimethylantracen mit dem von Lavaux als 2,7-Dimethylantracen beschriebenen identisch ist; zweitens die von diesem Autor ausgesprochene Absicht, die noch nicht völlig sichergestellte Struktur seines 2,7(?) - Dimethylanthracens durch Synthese beweisen zu wollen.

Die Veranlassung zu den im folgenden beschriebenen Versuchen war der Wunsch, das 2,6-Dimethylanthrachinon



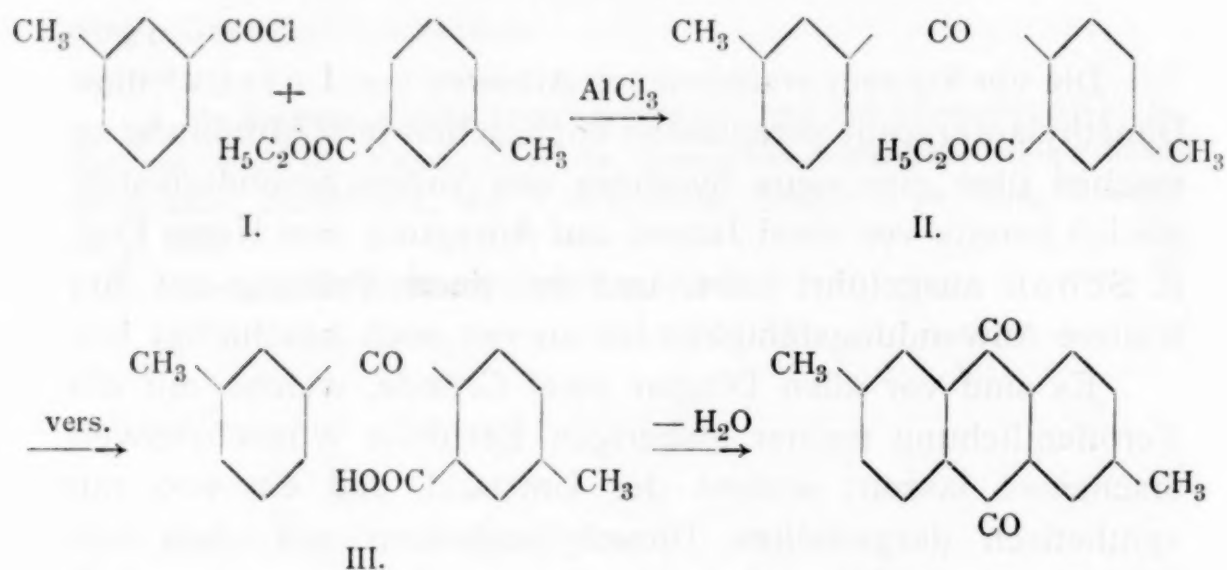
<sup>1</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 20 (1910), 433 bis 518; 21 (1910), 131 bis 144.

zu erhalten, welches ich als Ausgangspunkt zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe benützen wollte.

Dewar und Jones<sup>1</sup> haben durch Einwirkung von Nickelcarbonyl auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Dimethylanthracen erhalten, dem sie die Struktur 2,6- erteilt haben.

Da mir jedoch aus später zu erörternden Gründen die Stellung der Methylgruppen nicht völlig sicher schien, benützte ich diesen auch aus anderen Gründen wenig empfehlenswerten Weg nicht, sondern suchte nach einer neuen einwandfreien Synthese des 2,6-Dimethylanthrachinons.

Zu diesem Zwecke versuchte ich, zunächst folgende Reaktionen zu verwirklichen:



Dieser Weg scheiterte an dem Versagen der Friedel-Crafts'schen Reaktion. Auch ein Versuch, *m*-Tolunitril mit *m*-Toluylsäurechlorid in Reaktion zu bringen und dadurch ein Nitril zu erhalten, das beim Verseifen die Phthaloylsäure II geben sollte, führte zu keinem besseren Resultat.

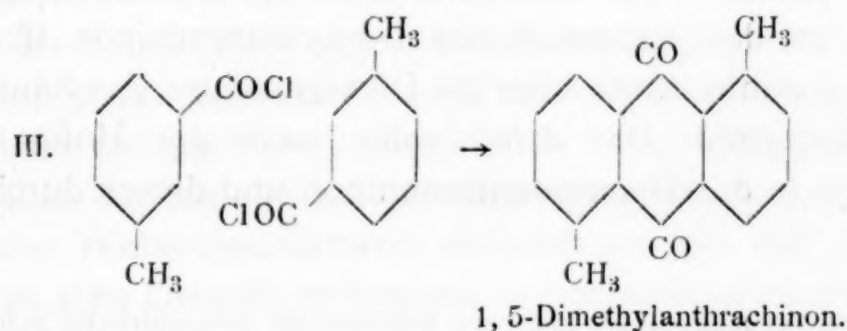
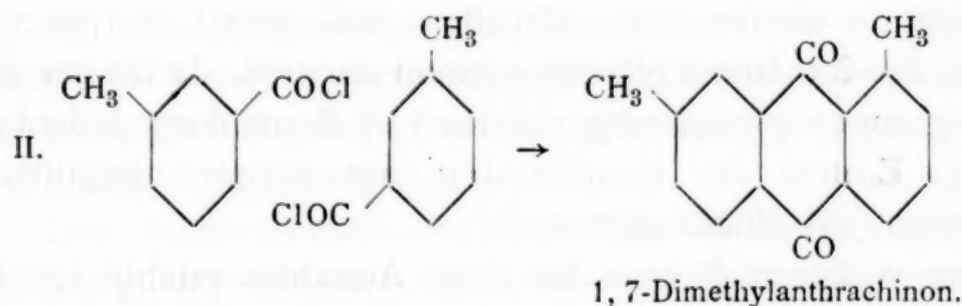
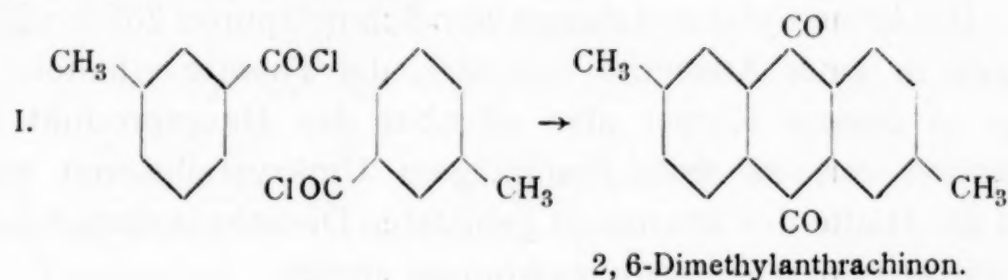
Hieraus folgt zugleich, daß *m*-Toluylsäurechlorid unter den üblichen Bedingungen der Friedel-Crafts'schen Reaktion, d. h. bei Anwendung tiefsiedender Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff und Ligroin, mit sich selbst nicht reagiert.

<sup>1</sup> J. chem. Soc., 85 (1904), 212.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzoylchlorid wurde von Boeseken<sup>1</sup> studiert und dabei festgestellt, daß Benzoylchlorid unterhalb 170° von Aluminiumchlorid nicht verändert wird. Trotzdem entschloß ich mich, das Verhalten von *m*-Toluylsäurechlorid gegen Aluminiumchlorid bei höherer Temperatur zu untersuchen, auf Grund der Überlegung, daß die Methylgruppen die Reaktionsfähigkeit des Benzoylrestes erhöhen könnten, ähnlich wie dieses bei der *m*-Oxybenzoesäure der Fall ist, die ja bekanntlich bereits beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Anthraflavinsäure übergeht.<sup>2</sup>

Es zeigte sich, daß ein Gemisch von *m*-Toluylsäurechlorid und Aluminiumchlorid beim trockenen Erhitzen bis 140° in ziemlich befriedigender Ausbeute Dimethylanthrachinon liefert.

Die Reaktion kann im Sinne folgender Formulierungen verlaufen, von denen aber die unter I den Vorzug der größten Wahrscheinlichkeit besitzt:



<sup>1</sup> C. 1908, I, 720.

<sup>2</sup> Rosenstiehl, Bl. 29, 401, 434.



Das gebildete Dimethylanthrachinon wurde nach Entfernung des Aluminiums und eines in ziemlicher Menge entstandenen alkalilöslichen Farbstoffes im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug hierbei bis 46% der theoretisch möglichen.

Dieses Produkt besteht nun tatsächlich aus mehreren — wahrscheinlich drei — Isomeren,<sup>1</sup> von denen man das am höchsten schmelzende durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig und Nitrobenzol leicht rein gewinnen kann. Der Schmelzpunkt dieses Dimethylanthrachinons liegt bei 235 bis 236°.

Die tiefer schmelzenden Isomeren, welche der Hauptmenge nach in der ersten Eisessigmutterlauge enthalten sind, kann man aus dieser mit Wasser fällen. Versuche, diese durch fraktionierte Krystallisation völlig rein zu erhalten, waren nicht von Erfolg begleitet.

Das Dimethylanthrachinon vom Schmelzpunkt 235 bis 236° wurde in einer Ausbeute von 19% der Theorie erhalten. Es liegt in diesem Körper also offenbar das Hauptprodukt der Reaktion vor, da trotz fünfmaligem Umkrystallisieren noch fast die Hälfte des überhaupt gebildeten Dimethylanthrachinons an dieser reinen Substanz gewonnen wurde.

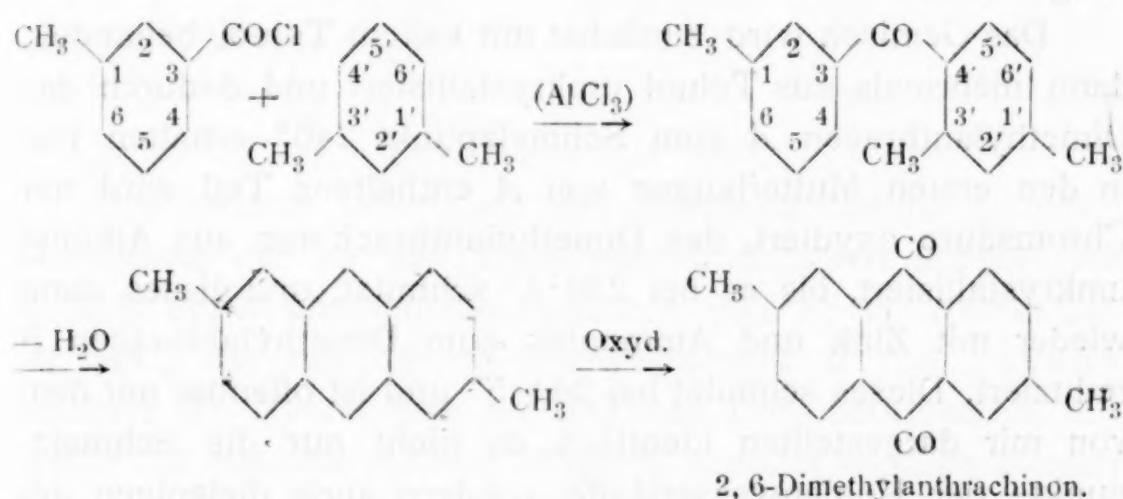
Hieraus konnte man schließen, daß dieser Körper vermutlich das 2,6-Dimethylanthrachinon darstellt, da die zu den Methylgruppen paraständigen Stellen im Benzolkern jedenfalls für den Eintritt der Kondensation am meisten begünstigt erscheinen (vgl. Bildungsweise I).

Den sicheren Beweis für diese Annahme suchte ich zunächst dadurch zu erbringen, daß ich das Dimethylanthrachinon in das entsprechende Dioxyanthrachinon überführte. Der Weg dahin führte über die Dicarbonsäure, das Säurechlorid und Säureamid. Das Amid sollte nach der Hofmann'schen Reaktion in das Diaminoanthrachinon und dieses durch Diazo-

<sup>1</sup> *m*-Oxybenzoesäure gibt beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure als Hauptprodukt Anthraflavinsäure (2,6-Dioxyanthrachinon) neben wenig 1,7- und 1,5-Dioxyanthrachinon. Vgl. Schunck und Römer, B., 11 (1878), 969; C. Liebermann und Boeck, B., 11 (1878), 1617.

tieren und Verkochen der Diazoverbindung in das Dioxyanthrachinon übergeführt werden. Dieses Ziel wurde jedoch nicht erreicht, da es mir nicht möglich war, das erhaltene Anthrachinondicarbonsäurediamid in das Diaminoanthrachinon zu verwandeln.

Da also der Strukturbeweis auf diesem Wege gescheitert war, versuchte ich, das 2,6-Dimethylantrachinon nach folgender, zuerst von Elbs<sup>1</sup> angegebener Methode synthetisch aufzubauen:



Tatsächlich erhielt ich auf diese Weise bei ziemlich glattem Reaktionsverlauf ein Dimethylantracen (Schmelzpunkt 243°), daraus das entsprechende Dimethylanthrachinon, und es zeigte sich, daß dieses mit dem aus Toluylsäurechlorid allein erhaltenen identisch ist.

Der Schmelzpunkt liegt bei 235 bis 236°, ebenso der Mischschmelzpunkt mit dem auf dem früheren Wege dargestellten Dimethylanthrachinon.

Da der Eintritt des Toluylrestes in den Xylolkern zweifellos in *p*-Stellung zur einen und in *o*-Stellung zur anderen Methylgruppe, also entweder in 4'- oder in 6'-Stellung erfolgt, in beiden Fällen aber das gleiche Keton entstehen muß, und da ferner mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, daß die Kondensation zum Dimethylantracen in der freien *p*-Stellung zur Methylgruppe (4) eintritt, so ist hiermit ein an Sicherheit

<sup>1</sup> J. pr., 33, 185 (1886).

grenzender Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht, daß in dem Dimethylanthrachinon vom Schmelzpunkt 235 bis 236° die Methylgruppen in den 2,6-Stellungen stehen.

Es fragt sich nun, wie mit dieser Tatsache die eingangs erwähnten Arbeiten von Dewar und Jones und von Lavaux in Einklang zu bringen sind.

Lavaux hat durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Gemisch von zwei Dimethylanthracenen erhalten, die er auf folgendem Wege trennt:

Das Gemisch wird zunächst mit kaltem Toluol behandelt, dann mehrmals aus Toluol umkrystallisiert und dadurch das Dimethylanthracen *A* vom Schmelzpunkt 240° erhalten. Der in den ersten Mutterlaugen von *A* enthaltene Teil wird mit Chromsäure oxydiert, das Dimethylanthrachinon aus Alkohol umkrystallisiert, bis es bei 236·5° schmilzt, und dieses dann wieder mit Zink und Ammoniak zum Dimethylanthracen *B* reduziert. Dieses schmilzt bei 244·5° und ist offenbar mit dem von mir dargestellten identisch, da nicht nur die Schmelzpunkte der Kohlenwasserstoffe, sondern auch diejenigen der zugehörigen und auf völlig verschiedenen Wegen erhaltenen Chinone übereinstimmen.

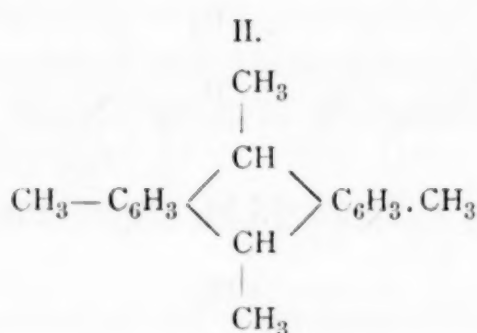
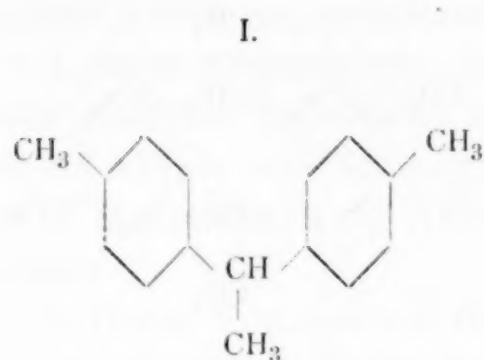
Lavaux hat nun sein Dimethylanthracen *B*, beziehungsweise dessen Derivate und ihre Abbauprodukte, sowie die bei der Reaktion vermutlich als Zwischenprodukte entstehenden Ditolylmethane sehr eingehend untersucht und kommt auf Grund seiner zahlreichen und mühsamen Versuche zu dem Schlusse, daß sein Kohlenwasserstoff nur ein 2,6- oder 2,7-Ditolylanthracen sein kann. Da jedoch ein 2,6-Dimethylanthracen vom Schmelzpunkt 215 bis 216° bereits von Dewar und Jones beschrieben war, blieb für die Struktur des Dimethylanthracens *B* von Lavaux nur die 2,7-Stellung der Methylgruppen übrig, vorausgesetzt, daß der Kohlenwasserstoff von Dewar und Jones wirklich ein 2,6-Dimethylanthracen ist.

Als weitere Stütze für die 2,7-Formel führt Lavaux die Arbeiten von Anschütz<sup>1</sup> an.

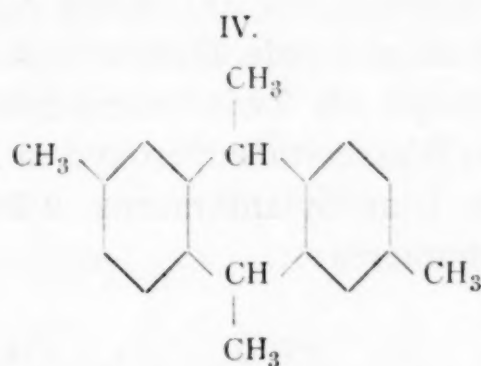
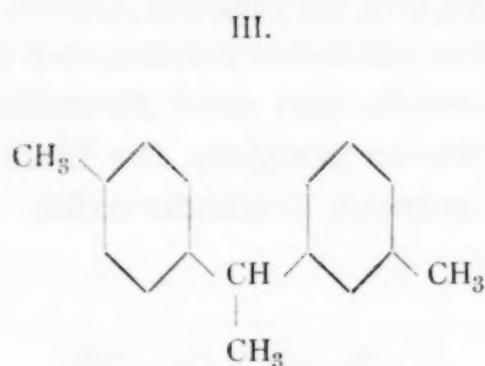
<sup>1</sup> A., 235 (1886), 313.



Anschrütz erhielt durch Einwirkung von Äthylidenchlorid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben *p*-Äthylmethylbenzol eine geringe Menge von unsymmetrischem *p*-Ditolyläthan (I) und »symmetrischem« Tetramethylanthracenhydrür (II).

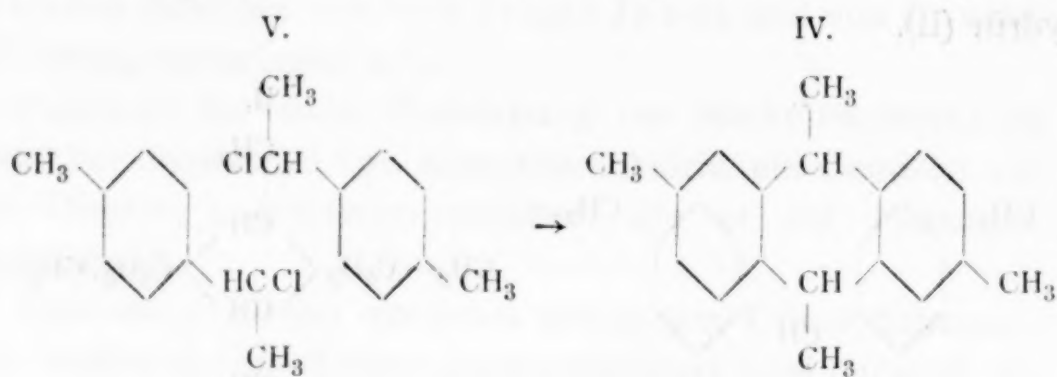


Das letztere liefert bei der Zinkstaubdestillation unter Abspaltung der an den Mesokohlenstoffatomen befindlichen Methylgruppen ein Dimethylanthracen vom Schmelzpunkt 243 bis 244°, das mit dem Kohlenwasserstoff *B* von Lavaux identisch ist. Nimmt man an, daß das Tetramethylanthracenhydrür (II) aus dem *p*-Ditolyläthan (I) gebildet wird, so können die in den Benzolkernen befindlichen Methylgruppen allerdings nur in den 2,7-Stellungen sein. Es könnte aber ebensogut, analog wie bei der Einwirkung von Methylenechlorid auf Toluol *m-p*-Ditolylmethan durch Lavaux nachgewiesen wurde, hier ein *m-p*-Ditolyläthan (III) entstanden sein, welches deshalb nicht gefaßt wurde, weil es sich sofort mit einer zweiten Molekel Äthylidenchlorid zu 2,6,9,10-Tetramethylanthracenhydrür (IV) kondensiert.



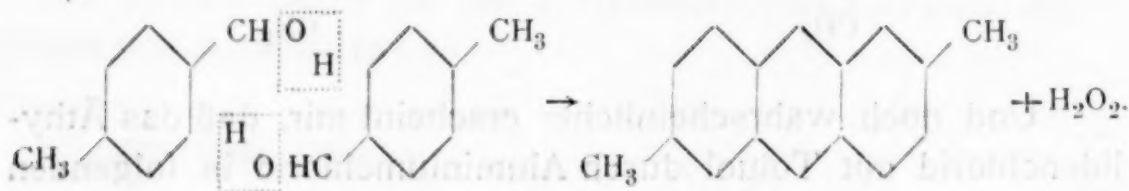
Und noch wahrscheinlicher erscheint mir, daß das Äthylidenchlorid mit Toluol durch Aluminiumchlorid in folgenden

zwei Phasen kondensiert worden sei, deren erste zum *p*-Methylchloroäthylbenzol (V), die zweite von diesem wiederum zum 2,6,9,10-Tetramethylantracenhydrür führt:



Da demnach der zweite Grund Lavaux's nicht zwingend ist, sondern ebensogut die Erklärung für die Bildung von 2,6-Dimethylantracen zuläßt, bleibt für die 2,7-Formel nur der bereits oben erwähnte Umstand maßgebend, daß Dewar und Jones ein vermeintliches 2,6-Dimethylantracen beschrieben haben, welches bei 215 bis 216° schmilzt, also von dem unserigen verschieden ist. Es ist deswegen nötig, im folgenden auf die Mitteilung dieser beiden Autoren etwas näher einzugehen:

Dewar und Jones ließen Nickelcarbonyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken. Sie erhielten dabei aus Benzol Benzaldehyd und Anthracen, aus Toluol *p*-Tolualdehyd und Dimethylantracen, und zwar entstand bei gewöhnlicher Temperatur ausschließlich Aldehyd, während bei einer Reaktionstemperatur von 100° wenig Aldehyd und vorwiegend Anthracen gefunden wurde. Dewar und Jones schließen hieraus, daß der Aldehyd als Zwischenprodukt entstehe und unter Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd in Anthracen übergehe. Die Bildung des Dimethylanthracens wäre demnach folgendermaßen zu formulieren:



Auf diesem Wege könnte freilich nur 2,6-Dimethylanthracen entstehen.

Um ihre Hypothese zu stützen, versuchten Dewar und Jones, vom Benzaldehyd — dem vermeintlichen Zwischenprodukt — ausgehend, Anthracen zu erhalten. Die Versuche ergaben jedoch negative Resultate:

1. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Aluminiumchlorid allein oder bei Gegenwart von Benzol entsteht Benzoesäure und ein Körper vom Schmelzpunkt  $90^{\circ}$ .

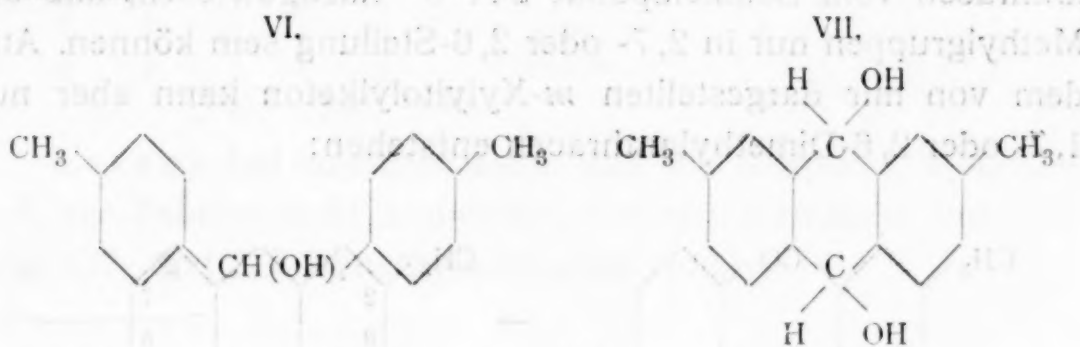
2. Benzaldehyd mit Aluminiumchlorid und Zinkstaub gibt Benzoin.

3. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Aluminiumchlorid und metallischem Nickel auf  $100^{\circ}$  wird Nickelchlorid und Benzoesäure gebildet und ein Teil des Ausgangsproduktes unverändert zurückerhalten. In allen Fällen wurde keine Spur von Anthracen aufgefunden.

Demnach ist der Schluß von Dewar und Jones, daß ihr Kohlenwasserstoff nur das 2,6-Dimethylanthracen sein könne, keineswegs einwandfrei<sup>1</sup> und damit auch der Schluß von Lavaux auf die 2,7-Formel seines Isomeren nicht zwingend.

In folgender Tabelle sind die in der Literatur als Dimethylanthracene beschriebenen Körper zusammengestellt, wobei diejenigen, welche nach ihrer Bildungsweise voraussichtlich beide Methylgruppen in einem Benzolkern enthalten, nicht berücksichtigt sind.

<sup>1</sup> Meine Ansicht geht dahin, daß der Kohlenwasserstoff von Dewar und Jones ebenso gut wie nach der Auffassung dieser Autoren über das *p*-Dimethylbenzhydrol (VI) und weiter das 2,7-Dimethyl-9,10-dioxyanthracenhydrat (VII) entstanden,

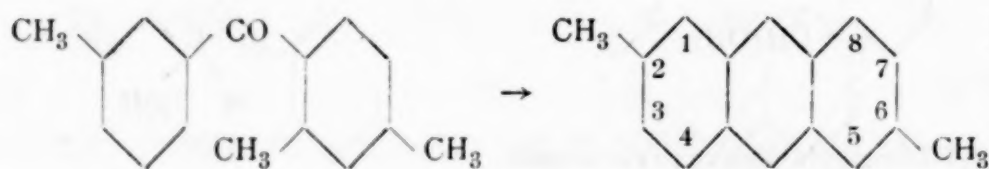


also 2,7-Dimethylanthracen sein könne.

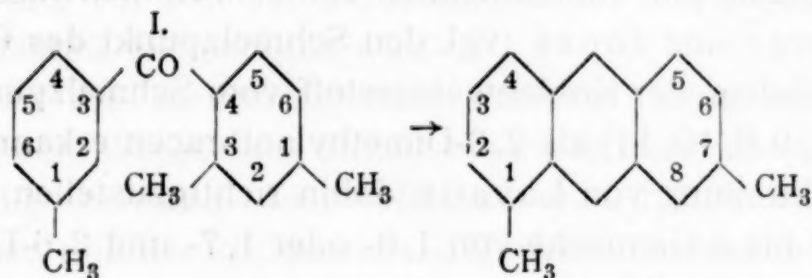


		Darstellungsweise	Dimethyl-anthracen	Chinon
1	Friedel und Crafts	Toluol + $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$	Schmelzpunkt: 231—232°	Schmelzpunkt: 160°
2	Elbs und Wittich	Toluol + $\text{CHCl}_3 + \text{AlCl}_3$	215—216°	161—162°
3	Dewar und Jones	Toluol + $(\text{CO})_4\text{Ni} + \text{AlCl}_3$	215—216°	159—160°
4	Anschütz	Toluol + $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_4 + \text{AlCl}_3$	225°	156°
5	Anschütz und Immendorf	Toluol + $\text{AlCl}_3$	225°	156°
6	Zinke und Wachendorf	Aus Steinkohlenteer	224—225°	155°
7	Friedel und Crafts	Toluol + $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3$	225—227°	165°
8	Friedel und Crafts	Xylylchlorid + $\text{AlCl}_3$	225—227°	165°
9	Lavaux	Toluol + $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$	Gemisch von A + B: 225° A: 240° B: 244·5°	— 169° 236·5°
10	Anschütz	Toluol + $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 + \text{AlCl}_3$	243—244°	236°
11	Seer und Stanka	Aus <i>m</i> -Xylyltolylketon	243°	235—236°
12	Seer	Aus <i>m</i> -Toluylsäurechlorid + $\text{AlCl}_3$	—	235—236°

Schlußfolgerung. Die Tabelle zeigt, daß die Körper 9 B, 10, 11 und 12 identisch sind. Lavaux hat für das Dimethylanthracen vom Schmelzpunkt 244·5° nachgewiesen, daß die Methylgruppen nur in 2, 7- oder 2, 6-Stellung sein können. Aus dem von mir dargestellten *m*-Xylyltolylketon kann aber nur 1, 7- oder 2, 6-Dimethylantracen entstehen:

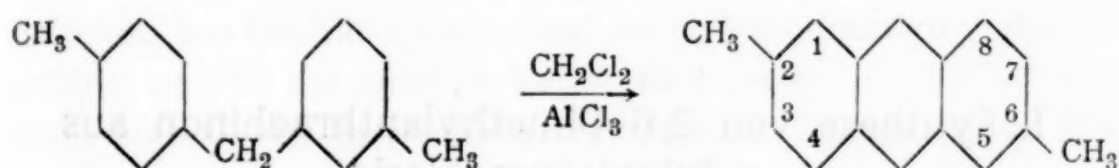


oder



Damit ist die 2,6-Formel einwandfrei bewiesen.

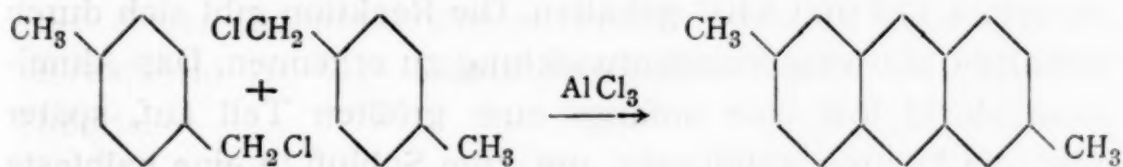
Mit dieser Tatsache stimmt gut überein, daß Lavaux unter den Einwirkungsprodukten von Methylenchlorid auf Toluol das *m-p*-Ditolylmethan aufgefunden hat. Dieses kann bei weiterer Kondensation mit Methylenchlorid unter gleichzeitiger Oxydation durch das Aluminiumchlorid 2,6-Dimethylantracen liefern:



Dagegen wurde *p-p*-Ditolylmethan, welches der Bildung von 2,7-Dimethylantracen zugrunde liegen müßte, unter den Reaktionsprodukten nicht aufgefunden.

Auch auf dem von Anschütz beschriebenen Wege aus Toluol und Äthylidenchlorid läßt sich die Bildung des 2,6-Dimethylantracens — wie bereits früher ausgeführt wurde — zwanglos erklären.

Diese Erklärung läßt sich auch neben der soeben angeführten auf die Bildung des 2,6-Dimethylantracens von Lavaux aus Toluol und Methylenchlorid anwenden. Als Zwischenprodukt entstünde hierbei *p*-Methylbenzylchlorid:



Lavaux hat nachgewiesen, daß die Körper 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 der Tabelle nicht einheitlich, sondern Gemische von 1,6- oder 1,7- und 2,7-Dimethylantracen sind.<sup>1</sup>

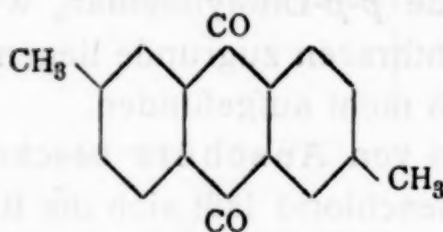
<sup>1</sup> C., 1908, I, 1184.

Dasselbe gilt wahrscheinlich von dem Kohlenwasserstoff 3 von Dewar und Jones (vgl. den Schmelzpunkt des Chinons).

Nachdem der Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt  $244^{\circ}$  (Tabelle, 9 B, 10, 11) als 2,6-Dimethylantracen erkannt wurde, ist die Mitteilung von Lavaux dahin richtigzustellen, daß die Körper 1 bis 8 Gemische von 1,6- oder 1,7- und 2,6-Dimethylantracen darstellen.

Somit ist nur noch der Nachweis zu erbringen, ob die Verbindung 9 A ein 1,6- oder 1,7-Dimethylantracen ist. Mit dieser Frage werde ich mich nicht weiter befassen, da sie in das Arbeitsgebiet des Herrn Lavaux fällt und ich, wie schon erwähnt wurde, das 2,6-Dimethylanthrachinon nur aus dem Grunde dargestellt habe, weil ich es als Ausgangsprodukt für eine andere Synthese verwenden wollte.

### I. Synthese von 2,6-Dimethylanthrachinon aus *m*-Toluylsäurechlorid.



30 g *m*-Toluylsäurechlorid<sup>1</sup> werden mit 120 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben in ein auf  $80^{\circ}$  vorgewärmtes Ölbad gebracht. Hierauf wird die Temperatur des Bades im Verlaufe von 2 Stunden auf  $130^{\circ}$  gesteigert und dann noch 16 Stunden zwischen 130 und  $140^{\circ}$  gehalten. Die Reaktion gibt sich durch lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung zu erkennen. Das Aluminiumchlorid löst sich anfangs zum größten Teil auf, später wird die Lösung zähflüssig, um zum Schluß in eine halbfeste Schmiere überzugehen, die beim Erkalten völlig zu einem steinharten Kuchen erstarrt. Dieser wird durch allmähliches Zugabe von Wasser zersetzt, wobei unter lebhafter Wärme-

<sup>1</sup> Dargestellt nach Klages, B., 32, 1560.



entwicklung ein Teil der zurückgebildeten Toluylsäure durch Wasserdämpfe fortgetragen wird.

Wenn die Zersetzung zum Schlusse träge verläuft, so wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis die letzten harten Brocken vollständig zerfallen sind. Hierauf wird filtriert, gut ausgewaschen und der Rückstand zur Entfernung eines in ziemlich erheblicher Menge entstandenen Nebenproduktes mehrmals mit warmer verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der violett gefärbte, in Natronlauge unlösliche Teil wird im Vakuum aus einer weithalsigen Retorte destilliert, wobei das Dimethylantrachinon übergeht. Ausbeute 44 bis 46% der Theorie.

Bei der Darstellung kleinerer Mengen empfiehlt es sich, das Rohprodukt im Vakuum zu sublimieren, wodurch man das Dimethylantrachinon in schönen gelben Nadeln erhält, während das Destillationsprodukt durch Verunreinigung dunkel gefärbt ist. Für die Analyse wurde die Substanz sublimiert und dann einmal aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 224 bis 230°.

0.1225 g Substanz: 0.3650 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2 = 236$
C .....	81.26	81.36
H .....	5.20	5.09

Ein Dimethylantrachinon vom konstanten Schmelzpunkt 235 bis 236° erhält man, wenn man das sublimierte Produkt (falls destilliert wurde, unter Zusatz von Tierkohle) zweimal aus Eisessig und weiter dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Von diesen Isomeren wurden erhalten aus 115 g *m*-Toluylsäurechlorid 16.8 g Dimethylantrachinon, d. i. 19% der Theorie.

Das 2,6-Dimethylantrachinon ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol. Es krystallisiert in gelben Nadeln. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist hellrot. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine durchsichtige rote Lösung wie beim Anthrachinon.

## Analyse:

0.0847 g Substanz: 0.2522 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O.

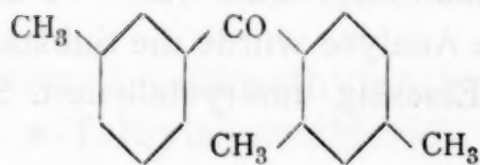
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> = 236
C .....	81.22	81.36
H .....	4.97	5.09

## II. Synthese von 2,6-Dimethylanthrachinon aus *m*-Xylyltolylketon.

(Mitbearbeitet von A. Stanka.)

### *m*-Xylyltolylketon.



20 g *m*-Toluylsäurechlorid und 30 g *m*-Xylol werden mit 300 g Schwefelkohlenstoff vermischt und 50 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Dieses Gemenge wird bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung (zirka 7 Stunden) am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird zu der Flüssigkeit allmählich unter Kühlung mit fließendem Wasser stark verdünnte Salzsäure gegeben. Schwefelkohlenstoff und unverändertes Xylol werden hierauf mit Wasserdampf abgetrieben. Der wässrige Rückstand wird mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung mit Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird fraktioniert, wobei von 310 bis 320° die Hauptmenge übergeht. Dieser Anteil wird nochmals fraktioniert und der zwischen 315 und 320° übergehende Teil gesondert aufgefangen. Das so gewonnene *m*-Xylyltolylketon ist eine dickflüssige dunkelrotbraune Masse.

## Analyse:

0.1525 g Substanz: 0.4723 g CO<sub>2</sub>, 0.0958 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O = 224 \cdot 1$
C .....	84·47	85·67
H .....	7·03	7·19

Auf eine vollständige Reinigung des Ketons haben wir verzichtet, da es einen genügenden Reinheitsgrad besaß, um in Dimethylantracen verwandelt zu werden.

### 2, 6-Dimethylantracen aus *m*-Xylyltolylketon.



*m*-Xylyltolylketon wird in einem Kölbchen zirka 5 Tage lang zu gelindem Sieden erhitzt, bis sich in einem auf dem Kolben befindlichen umgebogenen Glasröhrchen keine Wassertropfen mehr kondensieren. Die nach dem Erkalten schwarze harzartige Masse wird gepulvert und aus einem Fraktionierkolben mit weitem Ansatzrohr destilliert. Das beim Erkalten sofort zu einer rotgelben Masse erstarrende Destillat wird zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das 2,6-Dimethylantracen scheidet sich in silberglänzenden Blättchen aus, die bei 243° schmelzen. Die Lösung zeigt stark bläuliche Fluoreszenz.

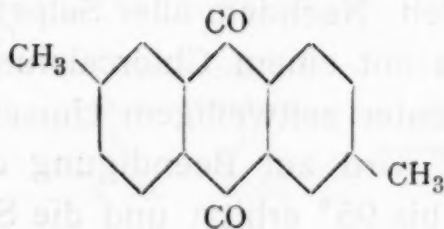
Analyse:

0·0831g Substanz: 0·2829 g CO<sub>2</sub>, 0·0488 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14} = 206 \cdot 1$
C .....	92·85	93·16
H .....	6·57	6·84

### 2, 6-Dimethylanthrachinon.



Das 2,6-Dimethylantracen wird in Eisessig gelöst und die berechnete Menge Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst,



auf dem Wasserbade allmählich zugegeben. Dann wird weiter 10 bis 12 Stunden erhitzt, bis die Farbe der Lösung grün geworden ist. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich das Reaktionsprodukt in voluminösen Flocken aus. Diese werden abfiltriert und auf dem Filter zur Entfernung von etwa beigemengter Carbonsäure so lange mit verdünnter Sodalösung gewaschen, bis das Filtrat beim Ansäuern keine Trübung mehr zeigt. Der Rückstand wird aus Eisessig und Nitrobenzol umkrystallisiert.

Gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 235 bis 236°.

Analyse:

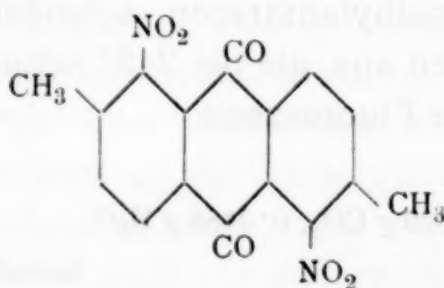
0.0796 g Substanz: 0.2374 g CO<sub>2</sub>, 0.0387 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> = 236.1
C .....	81.34	81.36
H .....	5.44	5.09

### III. Derivate des 2,6-Dimethylantrachinons.

#### 1,5-Dinitro-2,6-dimethylantrachinon.



3 g 2,6-Dimethylantrachinon werden in 210 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und allmählich bei Zimmertemperatur 2.7 g gepulvertes Kaliumnitrat zugegeben. Es fällt sofort ein orangegelber Körper aus, der sich nach und nach in einen hellgelben verwandelt. Nachdem aller Salpeter eingetragen ist, wird das Kölbchen mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und 24 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen. Darauf wird zur Beendigung der Reaktion noch 45 Minuten auf 90 bis 95° erhitzt und die Schwefelsäure dann mitsamt dem teilweise ausgeschiedenen Nitrokörper in kaltes Wasser eingetragen. Die Suspension wird zwecks besseren

Filtrierens kurze Zeit zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Da der Nitrokörper sich schlecht auswaschen läßt, wird zur Entfernung der Schwefelsäure nochmals mit einer neuen Menge Wasser gekocht, filtriert und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert.

Beim Verschmelzen des Nitrokörpers mit alkoholischem Kali entsteht ein violetter Körper, der aus braunroter Küpe ungebeizte Baumwolle schwach violett anfärbt.

Beim trockenen Erhitzen auf 350 bis 400° entsteht ein brauner Küpenfarbstoff.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt unter Feuererscheinung und Entwicklung roter Dämpfe plötzliche Zersetzung ein.

Der Nitrokörper zeigt gegen schmelzende Alkalien und beim Erhitzen für sich ein ganz ähnliches Verhalten wie das 1-Nitro-2-methylanthrachinon.<sup>1</sup>

Hieraus sowie aus dem Umstande, daß 2-Methylanthrachinon beim Nitrieren 1-Nitro-2-methylanthrachinon liefert, kann man schließen, daß der Eintritt der Nitrogruppen in den 1,5-Stellungen erfolgt ist.

Das 1,5-Dinitro-2,6-dimethylanthrachinon ist sehr schwer löslich in Eisessig und krystallisiert aus dieser Lösung in farblosen mikroskopischen Nadelchen. In Nitrobenzol ist es leichter löslich, man erhält daraus schwach fleischfarbene Nadeln. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist es unlöslich, beim Erwärmen schwer löslich, mit gelber Farbe. Mit alkalischem Hydrosulfit gibt es eine leuchtendrote Hydrochinonlösung.

Für die Analyse I wurde die Substanz einmal, für Analyse II zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

I. 0.2819 g Substanz: 21.7 cm<sup>3</sup> N (25°, 733 mm).

II. 0.2021 g Substanz: 15.3 cm<sup>3</sup> N (20°, 735 mm).

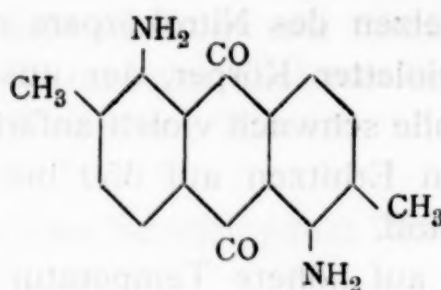
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{10}O_6N_2 = 326$
N .....	8.50	8.53	8.59

<sup>1</sup> Das 1-Nitro-2-methylanthrachinon wurde von R. Scholl näher untersucht. Die Resultate sind noch nicht veröffentlicht.

Die Ausbeute betrug nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol 72% der Theorie.

**1, 5-Diamino-2, 6-dimethylanthrachinon.**



Zur Darstellung des Diaminokörpers empfiehlt es sich, das rohe Dinitrodimethylanthrachinon anzuwenden, da der kry- stallisierte Nitrokörper schwer vollständig reduziert wird.

5 g amorphes 1,5-Dinitro-2,6-dimethylanthrachinon werden in 150 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert, dann 50 g einer durch Sättigen von 25prozentiger Natronlauge mit Schwefelwasserstoff er- haltenen Natriumsulphydratlösung und 50 g 25prozentiger Natronlauge zugegeben, an der Turbine allmählich zum Sieden erhitzt und zirka 3 Stunden in der Siedehitze turbinert, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird. Die Farbe des suspendierten Körpers geht dabei allmählich über Braun nach Dunkelrot.

Nach dem Erkalten wird das rohe 1,5-Diamino-2,6-di- methylanthrachinon abfiltriert und auf dem Filter mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos durchgeht. Ausbeute: 4.2 g.

Aus Eisessig erhält man lange dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 255 bis 256°.

**Analyse:**

0.1060 g Substanz: 0.2795 g CO<sub>2</sub>, 0.0521 g H<sub>2</sub>O.

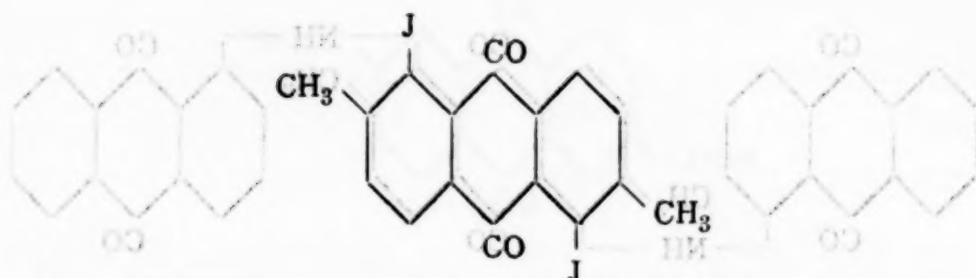
0.1507 g Substanz: 14.3 cm<sup>3</sup> N (22°, 729 mm).

**In 100 Teilen:**

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> = 266
C .....	71.91	72.18
H .....	5.50	5.26
N .....	10.53	10.52



## 1, 5-Dijod-2, 6-dimethylantrachinon.



1 g 1,5-Diamino-2,6-dimethylantrachinon wird in feingepulverter Form unter Turbinieren in 40  $\text{cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Zu der gelben, etwas trüben Lösung werden zunächst tropfenweise 40  $\text{cm}^3$  Wasser und dann ohne Kühlung eine Lösung von 0.6 g Natriumnitrit in 10  $\text{cm}^3$  Wasser zugegeben. Zur vollständigen Beendigung der Reaktion wird noch 20 Minuten turbiniert. Dann wird von einer geringen Trübung abfiltriert und die gelbe Diazoniumlösung mit einer Lösung von 4 g Jodkalium in 20  $\text{cm}^3$  Wasser versetzt, wobei das Diazoniumjodid in braunen Flocken ausfällt.

Am nächsten Tag wird zur vollständigen Zersetzung desselben noch einige Zeit mit Wasserdampf gekocht, der gelbe Jodkörper abfiltriert und auf dem Filter mit Wasser gewaschen.

Ausbeute quantitativ. In Eisessig ist der Jodkörper schwer löslich und krystallisiert aus der Lösung in Form feiner orangegelber Nadelchen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigen dieselben den Schmelzpunkt 273°.

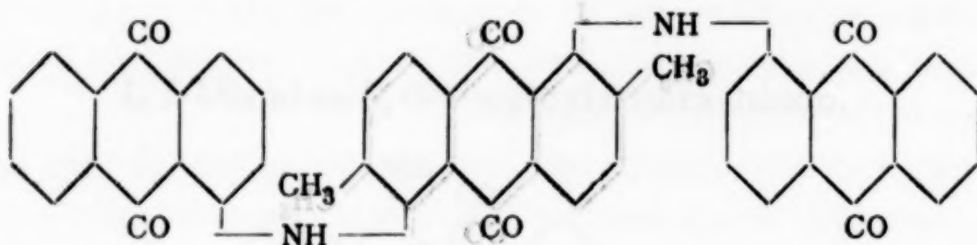
Analyse:

0.1346 g Substanz: 0.1277 g AgJ.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
		$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{J}_2 = 488$
51.28	52.05	

**2, 6-Dimethyl-1, 5-dianthrachinonylaminoanthrachinon.<sup>1</sup>**



1 g 1,5-Diamino-2,6-dimethylantrachinon, 3 g 1-Jodanthrachinon, 3 g wasserfreies Natriumacetat und 0.5 g Kupferchlorür werden in 60 g Nitrobenzol 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der dunkelroten Lösung scheidet sich der gebildete Farbstoff schon bei geringer Abkühlung krystallinisch aus. Nachdem das Reaktionsgemisch ungefähr auf 50° abgekühlt ist, wird filtriert und auf dem Filter zunächst mit Alkohol und Äther, dann mit Wasser, mit verdünnter Salzsäure und schließlich wieder mit Alkohol und Äther gewaschen.

Der Farbstoff ist in Nitrobenzol sehr schwer löslich, etwas leichter löslich in Chinolin und krystallisiert in feinen Nadelchen von leuchtend roter Farbe.

Für die Analyse wurde zweimal aus Chinolin umkrystallisiert.

**Analyse:**

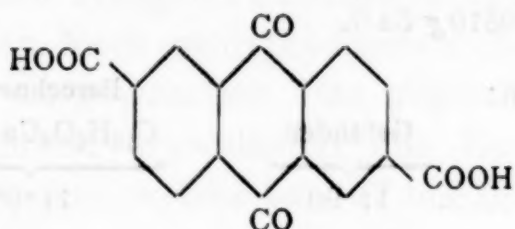
0.1800 g Substanz: 6.6 cm<sup>3</sup> N (24°, 738 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>44</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> = 678
N .....	4.09	4.13

Mit alkalischem Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine dunkelbraune Küpe, die ungebeizte Baumwolle schwarzbraun anfärbt. An der Luft oxydiert sich die Farbe zu einem rotstichigen Braun. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grüner Farbe.

<sup>1</sup> Vgl. D. R. P. 184905 (Badische Anilin- und Sodafabrik).

**Anthrachinon-2, 6-dicarbonsäure.<sup>1</sup>**

Die Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure kann man erhalten durch Oxydation von 2,6-Dimethylantrachinon mit Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·1) nach den Vorschriften von Elbs.<sup>2</sup>

Zur Darstellung größerer Mengen der Säure ist es jedoch zweckmäßiger, Chromsäure als Oxydationsmittel anzuwenden. 2 g 2,6-Dimethylantrachinon werden in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst. Nach Zusatz von Chromsäure im Überschuß wird die Lösung zirka 60 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Carbonsäure abfiltriert und zur Entfernung von anhaftenden Chromverbindungen mit angesäuertem Wasser ausgekocht. Hierauf wird die Säure in Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die rohe Säure gab folgende Verbrennungswerte:

0·0658 g Substanz: 0·1564 g CO<sub>2</sub>, 0·0164 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> = 296·1
C .....	64·83	64·84
H .....	2·79	2·72

Da die Versuche, die rohe Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure aus organischen Lösungsmitteln umzukrystallisieren, erfolglos verliefen, haben wir zur Reinigung das Calciumsalz der Säure dargestellt. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes wird mit einer Calciumchloridlösung versetzt, wobei das Calciumsalz in nadelförmigen mikroskopischen Kryställchen ausfällt.

<sup>1</sup> Die folgenden Körper wurden experimentell von A. Stanka bearbeitet.

<sup>2</sup> J. pr. (2), 48 (1890).



## Analyse:

0.486 g Substanz: 0.0810 g CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6O_6Ca = 334$
Ca .....	11.90	11.98

Aus dem Calciumsalz wurde die Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt.

Für die Analyse II war das Calciumsalz vorher zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

I. 0.0854 g Substanz: 0.2039 g  $CO_2$ , 0.0236 g  $H_2O$ .

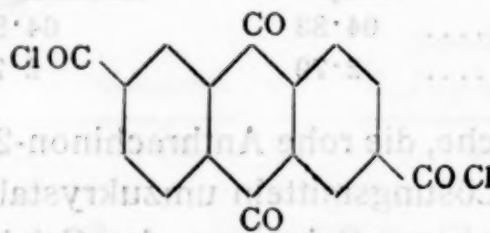
II. 0.0701 g Substanz: 0.1676 g  $CO_2$ , 0.0160 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_8O_6 = 296.1$
	I	II	
C .....	65.12	65.20	64.84
H .....	3.09	2.56	2.72

Die Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure ist außerordentlich schwer löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb  $400^\circ$ . Diese Eigenschaften stimmen überein mit den Angaben von Lavaux,<sup>1</sup> der die Säure bereits durch Oxydation seines Dimethylantracens *B* erhalten hat.

### Anthrachinon-2,6-dicarbonsäurechlorid.



Die Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf 100 bis  $110^\circ$  erwärmt. Nachdem sich die Masse verflüssigt hat, wird das gebildete

<sup>1</sup>Ann. Chim. Phys. [8], 139, (1910). Lavaux erhielt aus seiner Dicarbonsäure durch Kalischmelze Iso- und Terephthalsäure. Diese können aus Anthra-

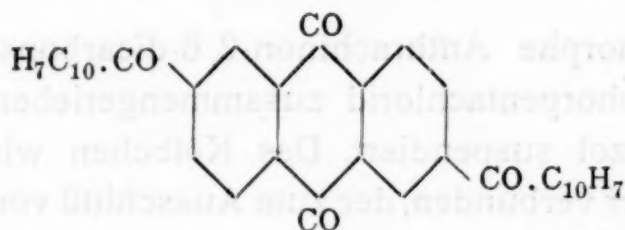
Phosphoroxychlorid abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung der letzten Mengen Pentachlorid und Oxychlorid mit Wasser angerieben. Nach mehrstündigem Stehen wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das gegen Wasser recht beständige Säurechlorid krystallisiert aus Benzol in schönen schwachgelben Nadeln, welche bei 197 bis 198° schmelzen.

## Analyse:

0.0716 g Substanz: 0.0624 g Ag Cl.

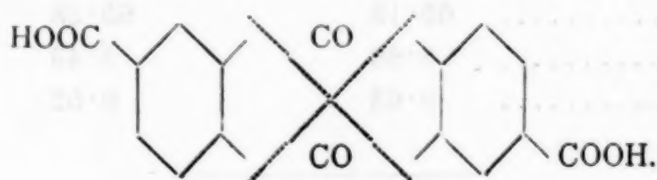
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6O_4Cl_2 = 333$
Cl .....	21.54	21.29

2, 6-Di-[ $\alpha$ -naphthoyl]-anthrachinon.

1 g Anthrachinon-2, 6-dicarbonsäurechlorid und 1 g Naphthalin werden in Nitrobenzol gelöst und zu der Lösung 1.5 g Aluminiumchlorid zugefügt. Hierauf wird das Kölbchen mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und 20 Stunden auf 75 bis 80° erwärmt. Die braune Lösung wird mit Wasser versetzt, worauf das Lösungsmittel sowie etwa unverändertes Naphthalin mit Wasserdampf entfernt wird. Der von der Flüssigkeit getrennte feste Rückstand wird zur Entfernung etwa beigemengter Carbonsäure mit warmem Ammoniak ausgezogen und das Ungelöste mehrmals mit siedendem Alkohol extrahiert. Beim Einengen der Alkohollösungen scheidet sich das Keton in dunkelbraunen mikroskopischen Nadelchen aus. Schmelzpunkt 183 bis 185°.

chion-2, 6-dicarbonsäure durch Aufspaltung des Moleküls im folgenden Sinne entstanden sein:

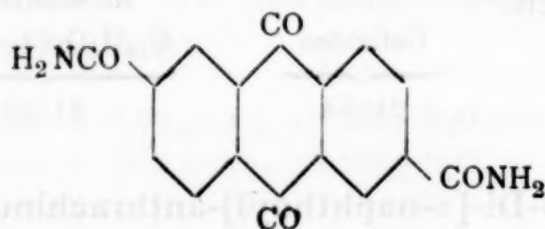


**Analyse:**

0.0682 g Substanz: 0.2083 g CO<sub>2</sub>, 0.0225 g H<sub>2</sub>O.

**In 100 Teilen:**

	Gefunden	Berechnet für C <sub>36</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> = 516
C .....	83.30	83.70
H .....	4.03	3.90

**Anthrachinon-2,6-dicarbonsäurediamid.**

0.5 g amorphe Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure werden mit 2 g Phosphorpentachlorid zusammengerieben und hierauf in 6 cm<sup>3</sup> Benzol suspendiert. Das Kölbchen wird mit einem Rückflußkühler verbunden, der zum Ausschluß von Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist. Nachdem man 10 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt hat, wird die Lösung des Säurechlorides abgekühlt und unter Eiskühlung so lange alkoholische Ammoniaklösung zugegeben, bis sich der ausfallende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Der Niederschlag wird abgesaugt und neuerdings in wässriger Ammoniaklösung suspendiert. Nach einstündigem Stehen wird das Säureamid abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Aus Eisessig erhält man kleine, zu Drusen vereinigte mikroskopische Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben liegt oberhalb 370°.

**Analyse:**

0.0725 g Substanz: 0.1732 g CO<sub>2</sub>, 0.0239 g H<sub>2</sub>O.

0.085 g Substanz: 7.4 cm<sup>3</sup> N (20°, 732 mm).

**In 100 Teilen:**

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> = 294
C .....	65.15	65.28
H .....	3.69	3.43
N .....	9.63	9.52



# Die Geschichte der deutschen Sprache und der Schriftsprache

von Dr. phil. h. c. h. Adolf Holtzmann d. J.

Leipzig, 1880.

Verlag von C. F. W. Neumann, Neudamm.

Preis 1 Mark 50 Pfennig.

Die deutsche Sprache ist eine der wichtigsten Grundlagen der Kultur und des Lebens. Sie ist die Sprache der Wissenschaft, der Kunst, der Religion und des täglichen Lebens. Die Geschichte der deutschen Sprache ist daher eine Geschichte der Kultur und des Lebens.

Leipzig, 1880.

Die deutsche Sprache ist eine der wichtigsten Grundlagen der Kultur und des Lebens. Sie ist die Sprache der Wissenschaft, der Kunst, der Religion und des täglichen Lebens. Die Geschichte der deutschen Sprache ist daher eine Geschichte der Kultur und des Lebens.

Leipzig, 1880.

Die deutsche Sprache ist eine der wichtigsten Grundlagen der Kultur und des Lebens. Sie ist die Sprache der Wissenschaft, der Kunst, der Religion und des täglichen Lebens. Die Geschichte der deutschen Sprache ist daher eine Geschichte der Kultur und des Lebens.

Die deutsche Sprache ist eine der wichtigsten Grundlagen der Kultur und des Lebens. Sie ist die Sprache der Wissenschaft, der Kunst, der Religion und des täglichen Lebens. Die Geschichte der deutschen Sprache ist daher eine Geschichte der Kultur und des Lebens.

Die deutsche Sprache ist eine der wichtigsten Grundlagen der Kultur und des Lebens. Sie ist die Sprache der Wissenschaft, der Kunst, der Religion und des täglichen Lebens. Die Geschichte der deutschen Sprache ist daher eine Geschichte der Kultur und des Lebens.

Leipzig, 1880.

Subscription prices: Five dollars per annum in advance. Single copies, fifteen cents. Payment in advance. All communications should be addressed to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Entered as Second-Class Matter, May 2, 1912, under Post Office No. 383, at Chicago, Ill., under special agreement of Post Office and General Delivery. Accepted for mailing at special rate of postage provided for in Act of October 3, 1917, authorized on July 16, 1918. Postage paid at Chicago, Ill.

Copyright, 1919, by American Medical Association. All rights reserved. Printed at the Chicago Press, Chicago, Ill.

Published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Subscription prices: Five dollars per annum in advance. Single copies, fifteen cents. Payment in advance. All communications should be addressed to the Editor, The Journal of the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

# Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.<sup>1</sup>

## III.

### Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion

von

**Anton Skrabal.**

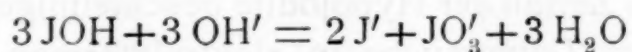
Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen  
Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1911.)

**Inhalt:** Einleitung. Zeitversuche. Die Berechnung des Faktors  $\epsilon$ . Prüfung des  
Zeitgesetzes  $A'$ . Der Temperaturkoeffizient und der absolute Wert der  
Geschwindigkeitskonstante der Hypojoditreaktion. Zusammenfassung.

#### Einleitung.

In der ersten Arbeit dieser Abhandlungsserie wurde gezeigt,  
daß der in alkalischer Lösung stattfindende Zerfall der Hypo-  
jodite in Jodid und Jodat nach Gleichung



nachstehendem Zeitgesetze gehorcht:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = \frac{[\text{J}']}{[\text{OH}']} K [\text{JOH}]^2. \quad (A)$$

Wir wollen dieses Zeitgesetz von nun ab als Zeitgesetz  $A$   
bezeichnen. Die analoge Hypobromitreaktion dagegen unter-

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319, und 30  
(1909), 51.



liegt, wie in der zweiten Abhandlung gefunden wurde, der kinetischen Gleichung

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = \frac{[\text{Br}'] + e[E]}{[\text{OH}']} K' [\text{BrOH}]^2,$$

worin  $[E]$  die Elektrolytkonzentration und  $e$  ein konstanter Faktor ist.

Nachdem letztere Gleichung umfassender ist und sich ihr gegenüber das Zeitgesetz  $A$  als ein Grenzfall darstellt, war der Schluß naheliegend, daß auch der Hypojoditzerfall einem Zeitgesetze

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = \frac{[\text{J}'] + e[E]}{[\text{OH}']} K' [\text{JOH}]^2 \quad (A')$$

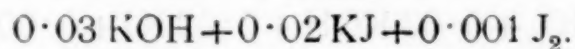
gehört, welches wir als Zeitgesetz  $A'$  bezeichnen wollen. Werden nämlich  $e$  oder  $[E]$  oder beide derart klein, daß man das Glied  $e[E]$  gegenüber  $[\text{J}']$  vernachlässigen kann, so geht das Zeitgesetz  $A'$  in das Zeitgesetz  $A$  über. Da der Zerfall der Hypojodite innerhalb sehr weiter Grenzen dem Zeitgesetz  $A$  gehorcht, darf geschlossen werden, daß  $e$  bei der Hypojoditreaktion klein, jedenfalls aber kleiner ist als bei der analogen Hypobromitreaktion. Den Wert von  $e$  für die Hypojoditreaktion festzustellen und die Gleichung  $A'$  auf ihren Gültigkeitsbereich zu prüfen, ist die Aufgabe vorliegender Abhandlung.

#### Zeitversuche.

Es war zunächst die Frage zu beantworten, ob Elektrolyte tatsächlich den Zerfall der Hypojodite beschleunigen. Zu diesem Zwecke wurden Zeitversuche in elektrolytarmen und parallel damit in elektrolytreichen Lösungen angestellt. Zur Erzeugung der letzteren wurden Neutralsalze angewandt, welche im Sinne des Zeitgesetzes  $A$  ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit sein sollten. Sämtliche Versuche wurden im Thermostaten bei  $20.2^\circ \text{C}$ . ausgeführt. Zur Ermittlung der laufenden Hypojoditkonzentration wurden der Versuchslösung mit Hilfe einer Pipette Proben entnommen und in letzteren die Hypojoditkonzentration durch Zugabe einer gemessenen überschüssigen Menge einer Lösung von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in  $\text{NaHCO}_3$  und Rückmessung

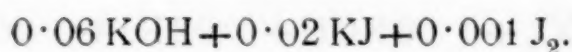
mittels Jodlösung bestimmt. Die Jodlösung wurde fallweise gegen eine genau  $\frac{1}{100}$  normale Thiosulfatlösung eingestellt. Die laufende Konzentration  $c$  wurde in Kubikzentimetern  $\frac{1}{100}$  normaler Jodlösung pro  $100\text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches ausgedrückt. Die am Kopfe eines jeden Versuches stehenden Zahlen geben die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach der Art dessen Herstellung in Grammformelgewichten pro Liter wieder. Bezüglich der Berechnungen sei auf die vorhergehenden Abhandlungen verwiesen.

## 1. Versuch.



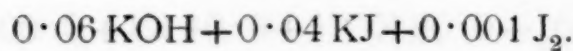
$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	23.70	—
5	19.83	16.5
11	14.24	18.0
18	9.24	21.1
32	5.64	21.6
60	3.39	19.5

## 2. Versuch.



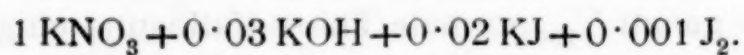
$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	24.19	—
5	22.69	5.46
13	17.79	9.34
18	13.59	9.65
46	8.29	10.23
120	4.08	10.37

## 3. Versuch.



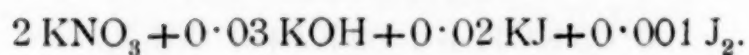
$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	23.89	—
7	19.97	11.8
12	14.38	16.2
20	9.60	17.3
33	6.24	17.0
60	3.63	19.2

## 4. Versuch.



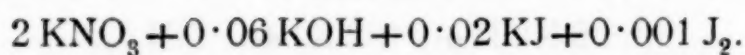
$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	22.75	—
6	17.69	21.0
8	13.00	25.5
13	9.03	26.0
22	5.93	26.3
45	3.38	28.3

## 5. Versuch.



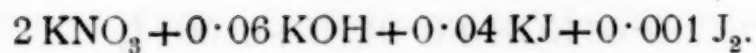
$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	22.54	—
6	17.04	23.9
9	12.41	24.3
12	8.71	28.6
16	6.45	25.1
40	3.70	28.8

## 6. Versuch.



$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	23.84	—
6	20.85	10.0
14	15.79	11.0
22	11.03	12.4
27	7.81	13.8
95	3.73	14.7

## 7. Versuch.

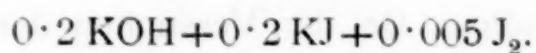


$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	23.03	—
6	18.56	17.5
14	11.75	23.3
10	9.39	21.4
17	6.80	23.8
51	3.62	25.3



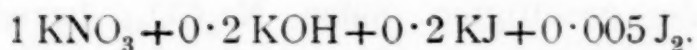
Die Versuche 1 bis 3 bestätigen das Zeitgesetz A. Ein Vergleich dieser Versuche mit den korrespondierenden Versuchen 4 bis 7 lehrt, daß Elektrolyte tatsächlich, wenn auch nur in geringem Maße, beschleunigen. Die Beschleunigung scheint aber der Elektrolytkonzentration nicht einfach proportional zu sein, sondern sich mit wachsendem  $[E]$  einem Grenzwert zu nähern. Das gleiche ergeben die folgenden Versuche.

## 8. Versuch.



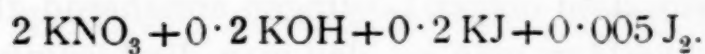
$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	89.49	—
2	65.07	21.0
5	35.39	25.8
8	19.38	29.2
12	12.04	26.2
20	7.06	29.3

## 9. Versuch.



$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	86.24	—
2	59.02	26.8
6	28.67	29.9
10	15.34	30.3
12	9.52	33.2
15	6.50	32.5

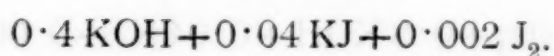
## 10. Versuch.



$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	80.77	—
2	56.11	27.2
5	29.69	31.3
6	19.33	30.5
12	11.39	30.1
18	6.72	33.9

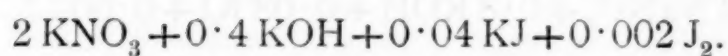
Bei den bisherigen Versuchen war das Verhältnis  $[J'] : [OH']$  und mit ihm die Geschwindigkeit der Jodatbildung relativ groß. Die folgenden Versuche zeigen die Wirkung der Elektrolyte in Reaktionslösungen, in welchen die Jodatbildung zufolge kleiner Werte des Verhältnisses  $[J'] : [OH']$  langsam verläuft. Bei der Feststellung des Hypojoditgehaltes derartiger Lösungen waren einige Vorsichtsmaßregeln geboten, da bei kleinen Werten des Verhältnisses  $[J'] : [OH']$  die Reaktion zwischen arseniger Säure und JOH nicht momentan erfolgt. Zur Erhöhung der Geschwindigkeit dieser Reaktion ist es notwendig, den Wert von  $[J'] : [OH']$  zu erhöhen. Bei den Versuchen der ersten Abhandlung wurde zu diesem Zwecke so vorgegangen, daß in die mit  $As_2O_3$  versetzte Probelösung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Bei den folgenden Versuchen wurde viel zweckmäßiger derart verfahren, daß die Lösung der arsenigen Säure mit Jodkalium und einer reichlichen Menge  $NaHCO_3$  oder  $Na_2HPO_4$  und hernach erst mit dem Reaktionsgemisch versetzt wurde. Die Mengen der angewandten Lösungen von  $NaHCO_3$ , beziehungsweise  $Na_2HPO_4$  wurden so bemessen, daß höchstens die Hälfte dieser Salze durch das Alkali der Probelösung in die gesättigten Salze  $Na_2CO_3$ , beziehungsweise  $Na_3PO_4$  übergeführt werden konnte. In derartigen Lösungen, in welchen die Hydroxylionkonzentration von der ungefähren Größenordnung  $10^{-2}$  ist, verläuft bei entsprechend großer Jodionkonzentration die Reaktion  $JOH + As_2O_3$  hinreichend rasch gegenüber der Reaktion  $JOH \rightarrow JO'_3$ . Zur Kompensation etwaiger in der Methode der Hypojoditbestimmung gelegener Fehler wurde die Bestimmung des wechselseitigen Wirkungswertes zwischen der Arsenigsäurelösung und der Jodlösung in Lösungen vorgenommen, die in bezug auf Hydroxyl- und Jodionkonzentration obigen Lösungen annähernd gleich waren. Zweckmäßig verfährt man so, daß man die Lösung, in welcher die Hypojoditbestimmung eben zu Ende geführt worden ist, mit einer neuerlichen Menge arseniger Säure versetzt und letztere gegen Jodlösung einstellt.

## 11. Versuch.



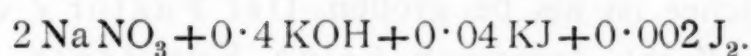
$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	45.44	—
19	41.22	2.25
31	29.56	3.09
32	22.11	3.56
45	16.11	3.74
82	10.56	3.98

## 12. Versuch.



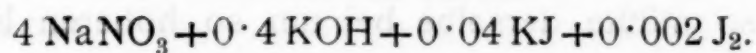
$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	47.04	—
10	42.55	2.24
14	35.58	3.29
25	25.88	4.21
35	19.03	3.98
66	12.12	4.54

## 13. Versuch.



$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	46.88	—
10	41.00	3.06
31	25.44	4.81
32	17.78	5.29
45	12.07	5.91
70	8.11	5.78

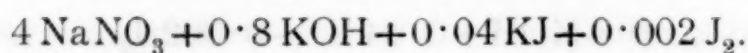
## 14. Versuch.



$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	47.33	—
10	39.79	4.00
20	26.99	5.96
23	18.47	7.43
30	13.04	7.52
45	8.80	8.21

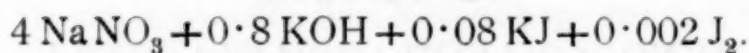


## 15. Versuch.



$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	46.65	—
11	41.65	2.34
24	30.70	3.57
24	23.56	4.12
43	14.88	5.76
63	10.47	4.49

## 16. Versuch.



$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	46.29	—
8	39.98	4.26
20	26.78	6.16
20	19.52	6.94
25	12.73	10.93
60	8.45	6.63

Es ergibt sich, daß die beschleunigende Wirkung der Elektrolyte bei kleinen Werten des Verhältnisses  $[J'] : [\text{OH}']$  weit merklicher ist als bei großen. Der Faktor  $e$  des Zeitgesetzes  $A'$  ist demnach keine Konstante, sondern eine Funktion der Konzentrationen von Hydroxylion und Jodion.  $\text{KNO}_3$  scheint weniger zu beschleunigen als die äquivalente Menge  $\text{NaNO}_3$ , doch liegt der Unterschied nahe den Versuchsfehlern. Ein Vergleich der Versuche 13 und 14 lehrt, daß die Beschleunigung mit der Vergrößerung der Elektrolytkonzentration zunimmt. Ob sie sich wie bei den ersten Versuchen einem Grenzwert nähert, läßt sich nicht ohne weiteres konstatieren. Sollte ein solcher wirklich bestehen, so müßte derselbe bei um so höheren Elektrolytkonzentrationen gelegen sein, je kleiner der Wert des Verhältnisses  $[J'] : [\text{OH}']$  ist.

Die Berechnung des Faktors  $e$ .

Die vorstehenden Messungen haben ergeben, daß der Faktor  $e$  des Zeitgesetzes  $A'$  keine Konstante, sondern

offenbar eine verwickelte Funktion von  $[OH']$ ,  $[J']$  und  $[E]$  ist. Nachdem wir diese Funktion nicht kennen und auch nicht anzunehmen ist, daß ihre Aufdeckung sobald erfolgen wird, wollen wir den folgenden Berechnungen die Annahme zugrunde legen, daß  $e$  in erster Annäherung als konstant gelten könne. Sodann ist eine ähnliche Prüfung des Zeitgesetzes  $A'$ , wie sie bei der Reaktion der Hypobromite vorgenommen wurde, nur in bezug auf  $[E]$ , nicht aber in bezug auf  $[J']$  und  $[OH']$  durchzuführen, nachdem die Wirkung der Elektrolyte bei der Hypojoditreaktion eine derart geringe ist, daß durch sie, wie ein Vergleich der Versuche 14, 15 und 16 lehrt, die Potenzen von  $[OH']$  und  $[J']$  nach Zeitgesetz  $A$  nicht wesentlich beeinflußt werden.

Zur Prüfung des Zeitgesetzes  $A'$  in bezug auf den Einfluß des Elektrolyts sollen die Versuche 11, 13 und 14 herangezogen werden. Bezeichnet man die Konzentration des Natriumnitrats mit  $N$ , die der übrigen Elektrolyte in Summe mit  $n$ , so wird

$$[E] = n + N$$

und

$$k_2 = \frac{K' \{ [J'] + en \}}{[OH']} + \frac{K' e N}{[OH']}$$

oder

$$k_2 = A + B.$$

Läßt man  $[OH']$  und  $[J']$  und  $n$  konstant, so ergibt sich, daß  $k_2$  gleich sein muß einem konstanten Gliede  $A$  und einem der Natriumnitratkonzentration proportionalen Gliede  $B$ . Setzen wir für  $A$  den »Integrationsmittelwert«<sup>1</sup> von  $k_2$  des Versuches 11

<sup>1</sup> Da die  $k_2$ -Werte unserer Versuche nur annähernd konstant sind und die Resultate unserer Berechnungen von dem gewählten Mittelwert stark beeinflußt werden, erfordert die Wahl des  $k_2$ -Wertes einige Überlegung. Wie in den vorhergehenden Abhandlungen dargetan wurde, zeigt die Reaktion der Hypohalogenite eine deutliche Anfangsbeschleunigung und eine Endverzögerung. Die  $k_2$ -Werte müssen daher durch ein Maximum gehen und der »Maximalwert« von  $k_2$ , der genauer durch graphische Interpolation zu bestimmen wäre, muß dem »wahren  $k_2$ -Werte« am nächsten liegen. Wenn aber der Maximalwert außerhalb des beobachteten Zeit-Konzentrationsintervalles fällt, in welchem Fall extrapoliert werden müßte, oder wenn der beobachtete Maximalwert mit Versuchsfehlern behaftet ist, auf welche aus einem unregelmäßigen Gange der

( $10^4 k_2 = 3.63$ ), so berechnet sich aus Versuch 13 ( $10^4 k_2 = 5.42$ ) der Wert von  $k_2$  des Versuches 14 zu  $10^4 k_2 = 7.21$ , während  $10^4 k_2 = 7.23$  gefunden wurde.

Bei den Versuchen 1, 4 und 5, beziehungsweise 8, 9 und 10 würde natürlich diese Probe auf die Stichhaltigkeit der Zeitgleichung  $A'$  vollkommen versagen, nachdem sich dort ergeben hat, daß die beschleunigende Wirkung der Elektrolyte mit zunehmender Elektrolytkonzentration sich einem Grenzwert nähert. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Vorgang der Jodatbildung bei großem  $[J']$ , kleinem  $[OH']$  und geringer Elektrolytkonzentration am besten durch das Zeitgesetz  $A$ , bei kleinem  $[J']$ , großem  $[OH']$  und großer Elektrolytkonzentration besser durch das Zeitgesetz  $A'$  beschrieben ist.

Aus zwei Versuchen mit gleichem  $[J']$  und  $[OH']$  und verschiedener Elektrolytkonzentration  $[E]$  und  $[E']$  läßt sich nun der Wert von  $e$  ermitteln. Dividiert man die beiden Gleichungen

$$k_2 = \frac{K' \{ [J'] + e[E] \}}{[OH']}$$

$$k'_2 = \frac{K' \{ [J'] + e[E'] \}}{[OH']},$$

Konstanten zu schließen ist, so ist es ratsamer, für  $k_2$  einen geeigneten Mittelwert zu wählen. Aus den beobachteten  $k_2$ -Werten ein Mittel zu ziehen, hat deshalb keine gute Berechtigung, weil die einzelnen beobachteten  $k_2$  nicht gleichwertig sind. Es wurde daher vorgezogen, als Mittelwert den über das ganze beobachtete Zeit-Konzentrationsintervall integrierten  $k_2$ -Wert, der hier als »Integrationsmittelwert« bezeichnet wird, anzusetzen. Diese Art der Berechnung setzt allerdings voraus, daß die Reaktionen der zu vergleichenden Versuche zum ungefähr gleichen Bruchteil ablaufen gelassen wurden. Leider ist die Genauigkeit des Integrationsmittelwertes von der Genauigkeit des letzten, über ein großes Zeitintervall bestimmten  $k_2$ -Wertes stark abhängig. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß man bei Berechnungen, welchen das Ergebnis zweier oder mehrerer Versuche zugrunde liegt, sich nur des einen (Maximalwertes) oder nur des anderen Wertes (Integrationsmittelwertes) bedienen darf. Zeigen die beobachteten  $k_2$ -Werte keinen ausgesprochenen Gang und gute Konstanz, so ist es natürlich auch zulässig, den Berechnungen den arithmetischen Mittelwert der einzelnen  $k_2$  zugrunde zu legen. Bei wahrnehmbarer Anfangsbeschleunigung liegt der »Integrationsmittelwert« zwischen dem »Maximalwert« und dem arithmetischen Mittel der beobachteten  $k_2$ -Werte.



so erhält man

$$\frac{k_2}{k'_2} = \frac{[J'] + e[E]}{[J'] + e[E]'}$$

und daraus

$$e = \frac{(k'_2 - k_2)[J']}{k_2[E]' - k'_2[E]}.$$

Setzen wir für die Konzentration 1 eines binären Elektrolyten  $[E] = 1$ , so berechnen sich aus den drei Versuchen 11, 13 und 14 für  $e$  nachstehende Beträge:

Versuch	$10^4 k_2$	$10^4 k'_2$	$[J']$	$[E]$	$[E]'$	$e$
11 und 13	3.63	5.42	0.04	0.444	2.444	0.0113
11 und 14	3.63	7.23	0.04	0.444	4.444	0.0112
13 und 14	5.42	7.23	0.04	2.444	4.444	0.0113

Als Mittelwert von  $e$  ergibt sich in guter Übereinstimmung  $e = 0.0113$ . Man kann daher sagen, daß die Jodide die Hypojoditreaktion ungefähr 100mal mehr beschleunigen als äquivalente Mengen eines anderen binären Elektrolyten.

#### Prüfung des Zeitgesetzes $A'$ .

Nachdem im vorhergehenden die Bedingungen erkannt wurden, unter welchen die Reaktion des Hypojoditzerfalles mehr dem einen oder mehr dem anderen Zeitgesetze folgt, soll nunmehr festgestellt werden, welches der beiden Zeitgesetze den Vorgang der Jodatbildung in seiner Gesamtheit besser wiedergibt. Die Prüfung soll zunächst an dem Versuchsmaterial der vorliegenden Abhandlung erfolgen (siehe Tabelle 1).

Aus den Zeitgesetzen  $A$  und  $A'$  berechnen sich für  $K$  beziehungsweise  $K'$  folgende Ausdrücke:

$$K = \frac{k_2[OH']}{[J']}$$

$$K' = \frac{k_2[OH']}{[J'] + 0.0113[E]}.$$

Die in der letzten Horizontalreihe angeführten Zahlen geben das Vielfache an, um welches die einzelnen Größen

Tabelle 1.

Versuch	[OH']	[J']	$\frac{[\text{OH}']}{[\text{J}]}$	[Nitrat]	[E]	$10^4 k_2$	$10^4 K$	$10^4 K'$
1	0.03	0.02	1.5	—	0.05	21.6	32.4	31.5*
2	0.06	0.02	3	—	0.08	10.4	31.2	30.0*
3	0.06	0.04	1.5	—	0.1	19.2	28.2	28.0*
4	0.03	0.02	1.5	1	1.05	28.3	42.5	26.7
5	0.03	0.02	1.5	2	2.05	28.8	43.2	20.0
6	0.06	0.02	3	2	2.08	14.7	44.1	20.8
7	0.06	0.04	1.5	2	2.1	25.3	38.0	23.9
8	0.2	0.2	1	—	0.4	29.3	29.3	28.6*
9	0.2	0.2	1	1	1.4	33.2	33.2	30.8
10	0.2	0.2	1	2	2.4	33.9	33.9	30.0
11	0.4	0.04	10	—	0.44	3.98	39.8	35.4*
12	0.4	0.04	10	2	2.44	4.54	45.4	26.9
13	0.4	0.04	10	2	2.44	5.91	59.1	35.0
14	0.4	0.04	10	4	4.44	8.21	82.1	36.4
15	0.8	0.04	20	4	4.84	5.76	115.2	48.7
16	0.8	0.08	10	4	4.88	10.93	109.3	64.8
	27	10	20	—	98	8.5	4.1	3.24

Tabelle 2.

Versuch der Abhandlung I	[OH']	[J']	$\frac{[\text{OH}']}{[\text{J}]}$	[E]	$10^3 k_2$	$10^3 K$	$10^3 K'$
1	0.5	0.4	1.25	0.91	3.25	4.1	4.0
2	0.5	0.2	2.5	0.71	1.76	4.4	4.2
3	0.25	0.1	2.5	0.36	1.80	4.5	4.3
4	0.5	0.1	5	0.61	0.868	4.3	4.1
5	1	0.2	5	1.21	0.919	4.6	4.3
6	1	0.1	10	1.11	0.527	5.3	4.7
8 und 9	0.1	0.0072	14	0.11	0.468	6.5	5.5
10	0.2	0.0072	28	0.21	0.279	7.8	5.8
11 und 12	0.5	0.0072	70	0.51	0.164	11.4	6.3
13 und 14	1	0.0072	139	1.01	0.152	21.2	8.1
15	2	0.0072	278	2.01	0.088	24.4	5.9
	20	60	222	18	37	6	2

variieren. Es ergibt sich, daß die Übereinstimmung der  $K'$ -Werte eine etwas bessere ist als die der  $K$ -Werte.

Da im vorhergehenden gefunden wurde, daß das Zeitgesetz  $A'$  vornehmlich bei großer Laugenkonzentration Gültigkeit besitzt, stand zu erwarten, daß die Übereinstimmung der  $K'$ -Werte eine noch bessere ist, wenn die Konzentration des Alkalihydroxids die Konzentration der übrigen Elektrolyte überwiegt. An dem Versuchsmaterial der ersten Abhandlung läßt sich dies dartun (siehe Tabelle 2).

In der Tat geht aus Tabelle 2 hervor, daß die Übereinstimmung der  $K'$ -Werte eine sehr gute und jedenfalls weit bessere als die der  $K$ -Werte ist. Während sich letztere um das Sechsfache ändern, ändern sich die  $K'$ -Werte nur um das Zweifache.

Nach dem experimentellen Ergebnis verläuft die Hypojoditreaktion bei entsprechend kleinen Werten von  $[\text{OH}'] : [\text{J}']$  vornehmlich nach dem Zeitgesetz  $A$ , weshalb unter diesen Verhältnissen die Berechnung der  $K'$ -Werte eigentlich keine Berechtigung besitzt. Da aber bei großer Jodionkonzentration der Wert von  $e[\text{E}]$  gegenüber dem Werte von  $[\text{J}']$  sehr klein wird, so folgt hieraus, daß unter den erwähnten Bedingungen die Werte von  $K$  und  $K'$  praktisch nur wenig voneinander abweichen werden, was aus Tabelle 2 genügend deutlich hervorgeht. Man kann daher sagen, daß der Vorgang der Jodatbildung in Hypojoditlaugen in seiner Gesamtheit, d. h. innerhalb weiterer Grenzen von  $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ , durch das Zeitgesetz  $A'$  viel besser wiedergegeben wird als durch das Zeitgesetz  $A$ . Erwägt man, daß sich der Wert von  $K'$  nur bis auf das Zweifache ändert, wenn das Verhältnis  $[\text{OH}'] : [\text{J}']$ , von welchem die Geschwindigkeit des Hypojoditzerfalles wesentlich abhängt, auf das 222fache des ursprünglichen Wertes ansteigt, so wird man zugeben müssen, daß sich die Geschwindigkeit der Jodatbildung in den aus Alkali und Jod oder aus Alkali, Jod und Jodkalium bereiteten Bleichlaugen auf Grund des Zeitgesetzes  $A'$  sehr genau vorausberechnen läßt. Die Formel

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = \frac{[\text{J}'] + 0.01[\text{E}]}{[\text{OH}']} K' [\text{JOH}]^2$$



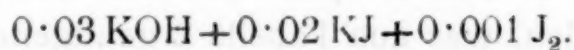
findet also eine sehr weit gehende experimentelle Bestätigung.

Die Ursache der geringfügigen Abweichung des tatsächlichen Verlaufes vom Zeitgesetze  $A'$  ist nicht etwa in der Ungenauigkeit des ermittelten Wertes von  $c$ , sondern darin gelegen, daß die Größe  $c$  nur annähernd konstant, in Wirklichkeit aber eine Funktion von  $[E]$ ,  $[OH']$  und  $[J']$  ist. Da die  $K'$ -Werte mit wachsendem  $[OH']$  merklich zunehmen, darf geschlossen werden, daß  $c$  bei großen Werten des Verhältnisses  $[OH']:[J']$  wesentlich größer als 0.01 ist.

#### Der Temperaturkoeffizient und der absolute Wert der Geschwindigkeitskonstante der Hypojoditreaktion.

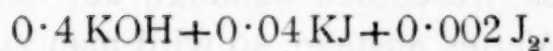
Der Temperaturkoeffizient der Hypojoditreaktion ist bisher noch nicht bestimmt worden. Aus den Versuchen von E. L. C. Forster<sup>1</sup> läßt sich ungefähr schließen, daß derselbe ein normaler ist (zirka 2 pro 10° C.). Zur genauen Ermittlung des Temperaturkoeffizienten wurden die beiden folgenden Versuche bei 29.90° C. angestellt.

##### 17. Versuch.



$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	23.62	—
2	20.82	28.4
5	15.44	33.5
6	11.39	38.7
13	7.09	41.3
17	4.68	42.7
20	3.26	46.5

##### 18. Versuch.



$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	48.07	—
8	42.31	3.54
10	33.93	5.84
16	24.44	7.15
30	16.10	7.07
38	10.87	7.86
76	6.67	7.62

<sup>1</sup> Journ. of phys. Chem., 7 (1903), 640.

Die Versuche sind die korrespondierenden zu den bei  $20\cdot20^\circ\text{C}$ . ausgeführten Versuchen 1 und 11. Aus den Integrationsmittelwerten von 1 und 17 ( $20\cdot1$  und  $42\cdot0$ ) ermittelt sich  $\tau$  zu  $2\cdot14$ . Aus den Integrationsmittelwerten von 11 und 18 ( $3\cdot63$  und  $7\cdot26$ ) berechnet sich  $\tau$  zu  $2\cdot04$ . Als Mittelwert haben wir demnach:

$$\tau = 2\cdot1.$$

Der Temperaturkoeffizient liegt also hart an der unteren Grenze des für Dunkelreaktionen bei Zimmertemperatur normalen, welcher nach der »R. G. T.-Regel« von van't Hoff zwischen 2 und 3 liegen soll.<sup>1</sup>

Nachdem nunmehr das Zeitgesetz  $A'$  auf seinen Gültigkeitsbereich geprüft und der Temperaturkoeffizient der Hypojoditreaktion ermittelt worden ist, soll auch der numerische Wert der Konstante  $K'$  berechnet werden. Um den Fehler des nach der Formel

$$K' = \frac{k_2[\text{OH}']}{[\text{J}'] + e[\text{E}]}$$

berechneten  $K'$ -Wertes, welcher Fehler in der Inkonstanz von  $e$  seine Quelle hat, klein zu gestalten, sollen dem Mittelwert von  $K'$  nur jene Versuche zugrunde gelegt werden, bei denen  $[\text{E}]$  und somit auch  $e[\text{E}]$  klein gegenüber  $[\text{J}']$  gewählt wurde. In der Tabelle 1 sind dies die mit einem Sternchen (\*) bezeichneten Versuche, aus welchen sich im Mittel ergibt

$$10^4 K' = 30\cdot7.$$

Rechnet man diesen Wert auf absolute Einheiten (Zeit in Minuten und Konzentration in Grammformelgewichten pro Liter) um, so ist zu berücksichtigen, daß sowohl  $K'$  als auch  $k_2$  von der Dimension

$$\frac{1}{\text{Zeit} \times \text{Konzentration}}$$

sind, daß sich also die numerischen Werte von  $k_2$  und  $K'$  von der Wahl der Einheiten der Konzentration und der Zeit als

<sup>1</sup> Vgl. auch M. Trautz und K. T. Volkmann, Zeitschr. physik. Chem., 64 (1908), 53, und M. Trautz, ibid., 66 (1909), 496.

abhängig erweisen. Obigem  $K'$ -Werte liegen Kubikzentimeter  $1/100$  normaler Jodlösung pro  $100 \text{ cm}^3$  der Probe als Konzentration zugrunde. Erwägt man, daß ein  $\text{J}_2$  oder  $2\text{J}$  einem  $\text{JOH}$  äquivalent sind, so wäre bei absoluten Einheiten der Konzentration letztere in Kubikzentimetern 2 normaler Jodlösung pro  $1 \text{ cm}^3$  der Probelösung anzugeben. Die absolute Einheit ist daher 20000mal so groß als die gewählte. Man hat also

$$K'_{\text{neu}} = K'_{\text{alt}} \times 20000$$

oder

$$K'_{\text{neu}} = 61 \cdot 4.$$

Für  $20 \cdot 2^\circ \text{ C.}$  gilt daher der Ausdruck:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = 61 \cdot 4 \frac{[\text{J}'] + 0 \cdot 01[\text{E}]}{[\text{OH}']} [\text{JOH}]^2.$$

Um den Temperaturkoeffizienten mit einzubeziehen, wollen wir letzteren zweckmäßiger auf eine Temperaturerhöhung um  $1^\circ \text{ C.}$  basieren. Aus

$$\frac{k_1}{k_2} = \tau_{10}^{\frac{t_1 - t_2}{10}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \tau_1^{t_1 - t_2}$$

berechnet sich dann

$$\alpha = \log \tau_1 = \frac{1}{10} \log \tau_{10} = 0 \cdot 03222,$$

die sogenannte »logarithmische Temperaturkonstante«. Bezeichnen wir mit  $T$  die absolute Temperatur, so gilt, nachdem  $\alpha$  und  $\tau_{10}$  nur innerhalb enger Grenzen als von der Temperatur unabhängig hingestellt werden können, für die in der Nähe der Zimmertemperatur gelegenen Temperaturen die Zeitgleichung:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = 2 \cdot 2 \times 10^{-8} \times 10^{0 \cdot 0322 T} \frac{[\text{J}'] + 0 \cdot 01[\text{E}]}{[\text{OH}']} [\text{JOH}]^2.$$

Die Konstante  $2 \cdot 2 \times 10^{-8}$  dieser Gleichung wurde stillschweigend unter der Voraussetzung abgeleitet, daß unter  $[\text{J}']$  und  $[\text{OH}']$  die Gesamtkonzentration des Jodides und Alkalis



und unter  $[E]$  die Summe der Konzentrationen der gelösten Salze zu verstehen ist. Eine in einer späteren Abhandlung zu erwähnende Erscheinung spricht nun dafür, daß nur Salze (Elektrolyte) und nicht auch Nichtelektrolyte den Zerfall der Hypohalogenite beschleunigen. Für  $[E]$  wäre dann sachgemäßer nicht die Salzkonzentration, sondern die Konzentration des dissoziierten Anteiles der Salze einzusetzen. Bezüglich der Wirkung der Jodide und des Alkalis ist es selbstverständlich, daß Jodion und Hydroxylion die wirksamen Bestandteile dieser Stoffe sind. Wenn man dann in erster Annäherung den Dissoziationsgrad  $\alpha$  von KJ, KOH und der anderen fallweise angewandten Elektrolyte ( $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ ) als gleich annimmt und sachgemäß für  $[J']$ ,  $[\text{OH}']$  und  $[E]$  die Ausdrücke  $\alpha[\text{KJ}]$ ,  $\alpha[\text{KOH}]$  und  $\alpha[E]$  in obige Gleichung einsetzt, so hebt sich  $\alpha$  wieder heraus. Der numerische Wert der Geschwindigkeitskonstante erleidet daher keine wesentliche Änderung, wenn man obiges Zeitgesetz auf Ionenkonzentrationen bezieht. Die Konzentration  $[E]$  wäre dann als 1 zu bezeichnen, wenn die Summe der Konzentrationen der Kationen gleich der der Anionen, gleich 1 ist.

Bei der Berechnung des numerischen Wertes von  $K'$  wurden die Versuche der vorliegenden und nicht der der ersten Abhandlung herangezogen, und zwar deshalb, weil der Titer der bei den letzteren Versuchen angewandten Jodlösung nur annähernd bekannt war. Dagegen ist zu verlangen, daß der aus Tabelle 2 (Versuche der Abhandlung 1) mit dem aus Tabelle 1 sich berechnenden  $K'$ -Wert der Größenordnung nach übereinstimmt, was in der Tat auch zutrifft.

### Zusammenfassung.

Zur Ergänzung der in der ersten Abhandlung dieser Serie bezüglich der Kinetik des Zerfalles der Hypojodite in Jodlaugen gewonnenen Resultate wurde der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit dieses Zerfalles kinetisch untersucht. Die Versuche ergaben, daß Elektrolyte die Reaktion beschleunigen. Die Beschleunigung ist jedoch eine weit geringere als bei der analogen Hypobromitreaktion. Sie ist ferner keine einfache

Funktion der Elektrolytkonzentration  $[E]$ , sondern eine komplizierte Funktion von  $[J']$ ,  $[OH']$  und  $[E]$ .

Bei großer Jodion- und kleiner Hydroxylionkonzentration wird die Reaktion am besten durch das Zeitgesetz

$$\frac{-d[JOH]}{dt} = \frac{[J']}{[OH']} K [JOH]^2 \quad (A)$$

wiedergegeben.

Bei kleiner Jodion- und großer Hydroxylionkonzentration wird der Zerfall der Hypojodite besser durch das Zeitgesetz

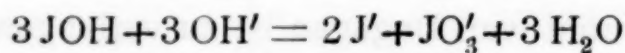
$$\frac{-d[JOH]}{dt} = \frac{[J'] + e[E]}{[OH']} K' [JOH]^2 \quad (A')$$

beschrieben.  $e$  ist nur annähernd konstant und von der Größenordnung 0.01.

In seiner Gesamtheit, d. h. unter stark wechselnden Versuchsbedingungen, wird der Vorgang durch das Zeitgesetz  $A'$  besser als durch das Zeitgesetz  $A$  dargestellt.

Der Temperaturkoeffizient (pro  $10^\circ \text{ C.}$ ) der Hypojoditreaktion wurde zu 2.1 ermittelt.

Wird die Konzentration in Grammformelgewichten pro Liter, die Zeit in Minuten und die Temperatur  $T$  in Graden absolut ausgedrückt, so gilt für die Geschwindigkeit der Jodatbildung nach Gleichung



bei den in der Nähe der Zimmertemperatur gelegenen Temperaturen das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[JOH]}{dt} = 2.2 \times 10^{-8} \times 10^{0.0322 T} \frac{\{[J'] + 0.01[E]\}}{[OH']} [JOH]^2.$$

Nach dieser Formel läßt sich die Geschwindigkeit der Jodatbildung in den aus Alkali und Jod oder aus Alkali, Jod und Jodkalium bereiteten Hypojoditlaugen für den ganzen zugänglichen Konzentrationsbereich sehr genau vorausberechnen.

# Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.<sup>1</sup>

## IV.

### Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypobromit- reaktion

von

**Anton Skrabal.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen  
Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1911.)

**Inhalt:** Die Berechnung des Faktors  $e$ . Die Prüfung des Zeitgesetzes  $A'$ . Der Temperaturkoeffizient und der absolute Wert der Geschwindigkeitskonstante der Hypobromitreaktion. Vergleich der Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion mit der der Hypojoditreaktion. Zusammenfassung.

### Die Berechnung des Faktors $e$ .

In der zweiten Abhandlung<sup>2</sup> dieser Serie wurde dargetan, daß der zeitliche Verlauf der Bildung von Bromat aus einer carbonat-bicarbonatalkalischen Hypobromitlösung durch folgende kinetische Gleichung mit großer Annäherung wiedergegeben werden kann:

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = [\text{H}\cdot]\{[\text{Br}'] + e[\text{E}]\}K'[\text{BrOH}]^2.$$

Aus dem Versuchsmaterial dieser Abhandlung läßt sich auf dem in der vorhergehenden Arbeit eingeschlagenen Wege der numerische Wert des Faktors  $e$  berechnen. Aus zwei

<sup>1</sup> Vgl. die vorhergehende Arbeit.

<sup>2</sup> A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 30 (1909), 51.



Versuchen bei gleicher Wasserstoffion- und Bromionkonzentration und wechselnder Elektrolytkonzentration  $[E]$  und  $[E]'$  ergibt sich für die Konstanten zweiter Ordnung:

$$k_2 = [H\cdot] \{ [Br'] + e[E] \} K'$$

$$k'_2 = [H\cdot] \{ [Br'] + e[E'] \} K'$$

und durch Division der beiden Gleichungen der Faktor  $e$ :

$$e = \frac{(k'_2 - k_2) [Br']}{k_2 [E]' - k'_2 [E]}.$$

Leider gestaltet sich die numerische Berechnung des Wertes von  $e$  nach dieser Formel sehr ungenau.  $e$  stellt sich nämlich als Quotient zweier Differenzen dar. Sind nun  $[E]$  und  $[E]'$  beide sehr groß und nicht sehr viel voneinander verschieden, so werden auch  $k_2$  und  $k'_2$  sehr groß und nahezu gleich und Zähler und Nenner unseres Bruches präsentieren sich als kleine Differenz je zweier großer Zahlen. Ist nun die Berechnung einer kleinen Zahl als Differenz zweier großer an und für sich schon sehr ungenau, so trifft letzteres in weit höherem Maße für den Quotienten zweier derartiger kleiner Zahlen zu. Eine weitere Fehlerquelle ist in der Wahl eines geeigneten Mittelwertes für  $k_2$  und  $k'_2$  gelegen.<sup>1</sup> Tatsächlich berechnen sich für  $e$  ganz absurde Werte, wenn man bei der Auswahl der der Berechnung zugrunde zu legenden Zahlen nicht besonders vorsichtig ist.

Damit die Berechnung von  $e$  nur halbwegs zuverlässige Werte ergibt, muß  $[E]$  gegenüber  $[E]'$  und damit auch  $k_2$  gegenüber  $k'_2$  sehr klein gewählt werden. Von den angestellten Versuchen genügen dieser Anforderung die Versuche 33, 34, 35 und 36, wenn man sie dem Versuche 18 gegenüberstellt. Der Berechnung werden sowohl die Maximalwerte als auch die Mittelwerte der beobachteten Konstanten zweiter Ordnung zugrunde gelegt werden. Auch der Wert von  $[Br']$  ist bei den

<sup>1</sup> Alle diese Schwierigkeiten bestanden natürlich auch bei der Berechnung des  $e$ -Wertes in der vorausgehenden Arbeit. Da aber  $e$  bei der Hypojoditreaktion sehr klein ist, so fällt bei der Berechnung der Konstante  $K'$  die Ungenauigkeit des  $e$ -Wertes viel weniger ins Gewicht.

genannten Versuchen ein zusagender, denn sowohl bei sehr großem als auch sehr kleinem  $[\text{Br}']$  würde sich unser Bruch der Form Null durch Null nähern.

Versuch der Abhand- lung II	[Br']	[E]	[E]'	10 <sup>5</sup> k <sub>2</sub>	10 <sup>5</sup> k' <sub>2</sub>	e	10 <sup>5</sup> k <sub>2</sub>	10 <sup>5</sup> k' <sub>2</sub>	e
				Maximalwert			Mittelwert		
18 und 33	0·125	0·5	1·5	8·33	17·7	0·32	6·6	16·2	0·67
18 und 34	0·125	0·5	2·5	8·33	29·5	0·45	6·6	26·1	0·70
18 und 35	0·125	0·5	3·5	8·33	38·4	0·38	6·6	35·3	0·66
18 und 36	0·125	0·5	4·5	8·33	47·5	0·36	6·6	43·8	0·60
						0·38			0·66

Als Mittelwert für  $e$  wollen wir annehmen  $e = 0.5$ . Elektrolyte beschleunigen also die Hypobromitreaktion 50mal mehr als die Hypojoditreaktion. Setzen wir einer alkalischen Hypobromitlösung einmal ein Mol Kalium- oder Natriumbromid, das andere Mal ein Mol eines anderen binären Elektrolyten zu, so wird  $\{[\text{Br}'] + e[E]\}$  im ersten Falle den Wert  $1 + 0.5 = 1.5$ , im zweiten Falle den Wert 0.5 annehmen. Man wird daher sagen können, daß die Bromide die Hypobromitreaktion nur dreimal mehr beschleunigen als äquivalente Mengen eines anderen Elektrolyten. In dem hohen numerischen Werte von  $e$  ist die Ursache gelegen, warum es praktisch nicht möglich ist, ein Reaktionsgemisch herzustellen, in welchem der Zerfall des Hypobromits dem Zeitgesetze  $A$  unterliegt.

#### Die Prüfung des Zeitgesetzes $A'$ .

Aus den Zeitgesetzen  $A$  und  $A'$  ergeben sich für  $K$ , beziehungsweise  $K'$  folgende Ausdrücke:

$$K = \frac{k_2}{[\text{H}\cdot][\text{Br}']}$$

$$K' = \frac{k_2}{[\text{H}\cdot]\{[\text{Br}'] + 0.5[E]\}}.$$

An den Versuchen 7 bis 12 der Abhandlung II läßt sich zeigen, daß die Übereinstimmung der  $K'$ -Werte (Zeitgesetz  $A'$ ) in der Tat eine bessere ist als die der  $K$ -Werte (Zeitgesetz  $A$ ). Der Vorgang der Bromatbildung wird also durch das Zeitgesetz  $A'$  besser beschrieben als durch das Zeitgesetz  $A$ . In der folgenden Tabelle wurden für  $k_2$  die (korrigierten) Maximalwerte eingesetzt.

Versuch der Abhand- lung II	[H·]	[Br']	[H·][Br']	[E]	$10^5 k_2$	$a 10^5 K$	$a 10^5 K'$
7	$a$	0·25	0·25 $a$	1·75	32·2	129	29
8	$a$	0·5	0·50 $a$	2·00	55·6	111	37
9	2 $a$	0·25	0·50 $a$	1·25	42·9	86	25
10	4 $a$	0·25	$a$	1·00	62·5	63	21
11	4 $a$	0·5	2·0 $a$	1·25	79·2	40	18
12	4 $a$	0·25	$a$	1·75	140	140	31
	4	2	8	2	4·3	3·5	2

Während sich der Wert von  $K$  um das 3·5fache ändert, ändert sich der Wert von  $K'$  nur um das Doppelte. Die Konstanz von  $K'$  ist also eine bessere. Vergleicht man vorstehende Tabelle mit der Tabelle 2 der vorausgehenden Abhandlung, so fällt auf, daß der Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes  $A'$  bei der Hypobromitreaktion ein viel enger umgrenzter ist als bei der Hypojoditreaktion. So erhöht sich  $K'$  bei der Hypojoditreaktion erst dann auf das Doppelte, wenn das Verhältnis  $[\text{OH}'] : [\text{J}']$  auf das 222fache des ursprünglichen Wertes ansteigt. Der gleiche Grad der Inkonzanz von  $K'$  ergibt sich bei der Hypobromitreaktion schon dann, wenn sich der Wert von  $[\text{H}·][\text{Br}']$  um das Achtfache ändert. Die geringe Übereinstimmung von  $K'$  bei der Hypobromitreaktion hat natürlich in dem großen numerischen Werte von  $e$  ihre nächste Ursache und ihre tieferen Gründe entweder in der Ungenauigkeit des ermittelten Wertes von  $e$  oder in der Inkonzanz von  $e$ . Setzt man für  $e$  einen anderen Wert als 0·5, etwa 0·4 oder 0·6 ein, so ändert sich zwar der Mittelwert von  $K'$ , die Übereinstimmung der



einzelnen  $K'$ -Werte untereinander wird aber dadurch keine bessere. Es folgt daraus mit Notwendigkeit, daß die Unstimmigkeit von  $K'$  mit der Inkonstanz von  $e$  zusammenhängt.

Über die Änderung, die der Wert von  $e$  mit wechselnden Versuchsbedingungen erfährt, läßt sich das Analoge aussagen wie bei der Hypojoditreaktion. Wie in der ersten Abhandlung<sup>1</sup> gezeigt wurde, nimmt die Geschwindigkeit der Bromatbildung bei gleichbleibender Bromionkonzentration mit wachsender Laugenkonzentration zunächst ab und bei sehr großer Alkalikonzentration wieder merklich zu. Es ist dies nur dann möglich, wenn der Wert von  $e$  des Zeitgesetzes  $A'$  bei sehr kleinen Werten des Produktes  $[H'] [Br']$ , beziehungsweise bei sehr großen Werten des Verhältnisses  $[OH'] : [Br']$  merklich größer als 1 ist.

Nach alldem hat die Zeitgleichung  $A'$  bloß den Charakter eines empirischen Gesetzes, das den wirklichen Sachverhalt in grober Annäherung wiedergibt, und es könnte die Frage aufgeworfen werden, ob die Aufstellung eines derartigen empirischen Zeitgesetzes überhaupt welchen Wert besitzt. Der Wert ist derselbe, der allen empirischen Gesetzen so lange zukommt, als das exakte Naturgesetz noch nicht gefunden ist, und im gegebenen Falle ein zweifacher, ein praktischer und ein theoretischer.

Der praktische Wert des Zeitgesetzes  $A'$  ist darin gelegen, daß es gestattet, die Geschwindigkeit der Bromatbildung in Bromlaugen annäherungsweise vorauszuberechnen. In theoretischer Hinsicht ist das Zeitgesetz  $A'$  deshalb wertvoll, weil es uns ermöglicht, auf Geschwindigkeit, Zeitgesetz und Mechanismus der Bromatbildung in »elektrolytfreien Lösungen« zu schließen.

Das Zeitgesetz  $A'$  läßt zweierlei Extrapolationen als möglich erscheinen. Das eine Mal kann man  $[E] = 0$  setzen und sodann den Wert von  $K$  des Zeitgesetzes  $A$  ermitteln, welches Zeitgesetz für den praktisch nicht realisierbaren Fall einer elektrolytfreien Lösung Gültigkeit besitzt. Der Übergang des Zeitgesetzes  $A'$  in das Zeitgesetz  $A$  besagt, daß der Mecha-

<sup>1</sup> A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319.

nismus der Hypobromitreaktion der gleiche ist wie der der Hypojoditreaktion, welch letzterer in der ersten Abhandlung dargelegt worden ist.

Die andere Extrapolation, die darin besteht, daß man  $[\text{Br}'] = 0$  setzt, trägt dem empirischen Charakter des Zeitgesetzes  $A'$  keine Rechnung und ist strikte nicht zulässig. Um die Frage nach dem Zeitgesetz und dem Mechanismus der Halogenatbildung in halogenionfreien Hypohalogenitlaugen beantworten zu können, sind weitere, bei äußerst kleinen Halogenionkonzentrationen auszuführende Versuche unbedingt notwendig.

#### Der Temperaturkoeffizient und der absolute Wert der Geschwindigkeitskonstante der Hypobromitreaktion.

Zur genaueren Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Hypobromitreaktion wurden die beiden folgenden Versuche ausgeführt, bei denen die laufende Konzentration in den äquivalenten Kubikzentimetern einer genau  $1/10$  normalen Jodlösung pro  $100 \text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches angegeben erscheint.

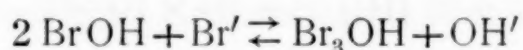
Reaktionsgemisch:  $0.5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 0.5 \text{ NaHCO}_3 + 0.5 \text{ NaBr} + 0.02 \text{ Br}_2$ .

Versuch.			Versuch.		
Temperatur $14.6^\circ \text{ C.}$			Temperatur $29.4^\circ \text{ C.}$		
$\Delta t$	$c$	$10^5 k_2$	$\Delta t$	$c$	$10^5 k_2$
—	53.90	—	—	51.01	—
7	44.87	53.4	6	35.56	142
8	36.01	68.5	7	25.77	153
14	26.59	70.3	10	18.52	152
20	19.04	74.6	12	13.81	157
80	9.39	67.5	25	9.08	151
182	4.77	56.7	60	5.18	139

Aus den Maximalwerten berechnet sich der Temperaturkoeffizient (pro  $10^\circ \text{ C.}$ ) zu  $\tau = 1.65$ , aus den Integrationsmittelwerten:  $\tau = 1.78$ . Als Mittelwert wollen wir annehmen:

$$\tau = 1.7.$$

Der Temperaturkoeffizient ist also ein abnormal kleiner. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Temperaturkoeffizient derjenigen Reaktion, welche eigentlich gemessen wird — nach der über den Reaktionsmechanismus getroffenen Annahme ist dies die Reaktion  $\text{Br}_3\text{OH} \rightarrow \text{BrO}_3' -$ , ein normaler ist, daß aber das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht



mit der Temperaturerhöhung nach der Seite der Ausgangsprodukte verschoben wird, wodurch der Temperaturkoeffizient der Bruttoreaktion kleiner werden muß als der der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion.

Zur Berechnung der Konstante  $K'$  der Hypobromitreaktion in absoluten Einheiten als Mittelwert aus einer entsprechenden Anzahl von beobachteten  $K'$ -Werten schlagen wir folgenden Weg ein.

Aus vorstehenden Versuchen berechnet sich  $k_2$  für die Temperatur  $24.8^\circ \text{C}$ . (Temperatur der Versuche der weiter oben gebrachten Tabelle) zu  $10^5 k_2 = 123$ . In den Einheiten der Tabelle (Minuten und Kubikzentimeter  $1/20$  normaler Jodlösung pro  $100 \text{ cm}^3$  Probe) wird  $10^5 k_2 = 61.5$ . Mit approximativ  $1/20$  normaler Jodlösung wurde unter denselben Versuchsbedingungen gefunden  $10^5 k_2 = 55.6$  (Versuch 8 der Tabelle; vgl. auch die Abhandlung II). Verändern wir den Mittelwert von  $K'$  der Tabelle ( $a 10^5 K' = 27$ ) proportional — nachdem  $k_2$  und  $K'$  einander proportioniert sind —, so berechnet sich nach  $55.6 : 61.5 = 27 : x$  der Wert von  $K'$  zu  $a 10^5 K' = 30$ . Rechnen wir auf die Temperatur von  $25^\circ \text{C}$ . um, so wird der Mittelwert von  $K'$  der Tabelle (Konzentrationseinheit: Kubikzentimeter genau  $1/20$  normaler Jodlösung pro  $100 \text{ cm}^3$  Reaktionsgemisch) für  $25^\circ \text{C}$ .

$$a 10^5 K' = 30.3.$$

Diese Art der Berechnung ist hinreichend genau, indem der mögliche Fehler weit innerhalb der Grenzen der aus der Inkonzanz von  $e$  sich ergebenden Fehler fällt.



Aus der für 25° geltenden Gleichgewichtskonstante<sup>1</sup>

$$\frac{[H\cdot][CO_3'']}{[HCO_3']} = 6 \cdot 04 \times 10^{-11}$$

ergibt sich für  $[CO_3''] = [HCO_3'] = 0 \cdot 5$  (Bedingungen des Versuches 7 der Tabelle):

$$a = [H\cdot] = 6 \cdot 04 \times 10^{-11}.$$

Setzen wir den Wert von  $a$  in obige Gleichung ein, so berechnet sich:

$$K' = 5 \times 10^6.$$

Führen wir in die Formel von  $K'$  statt der Wasserstoffion- die Hydroxylionkonzentration ein, so ist die Gleichung

$$\frac{k_2}{[H\cdot]\{[Br'] + 0 \cdot 5[E]\}} = K'_{alt}$$

mit der Gleichung der Hydrolysekonstante des Wassers<sup>2</sup>

$$[H\cdot][OH'] = 10^{-14}$$

zu multiplizieren, womit sich ergibt:

$$K'_{neu} = \frac{k_2[OH']}{[Br'] + 0 \cdot 5[E]} = K'_{alt} \times 10^{-14}$$

$$K' = 5 \times 10^{-8}.$$

Drücken wir die Konzentration  $[BrOH]$  in absoluten Einheiten aus, so ist zu setzen

$$K'_{neu} = K'_{alt} \times 4 \times 10^3$$

$$K' = 2 \times 10^{-4}.$$

Für 25° C. gilt also die Zeitgleichung:

$$\frac{-d[BrOH]}{dt} = 2 \times 10^{-4} \frac{\{[Br'] + 0 \cdot 5[E]\}}{[OH']} [BrOH]^2.$$

<sup>1</sup> H. N. Mc. Coy, Amer. Chem. Journ., 29 (1903), 437.

<sup>2</sup> S. Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chemie, 11 (1893), 805.

Durch Einführung der logarithmischen Temperaturkonstante erhalten wir als Endergebnis das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = 2.7 \times 10^{-11} \times 10^{0.02305 T} \frac{\{[\text{Br}'] + 0.5[E]\}}{[\text{OH}']} [\text{Br OH}]^2.$$

Die Gleichung gilt für die in der Nähe der Zimmertemperatur gelegenen Temperaturen. Aus den in der vorhergehenden Abhandlung dargelegten Gründen sind für  $[\text{Br}']$  und  $[\text{OH}']$  die Ionenkonzentrationen und für  $[E]$  die Summe der Konzentrationen des dissoziierten Anteils der in der Lösung vorhandenen Elektrolyte einzusetzen.

#### Vergleich der Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion mit der der Hypojoditreaktion.

Nachdem nunmehr die Zeitgesetze und die absoluten Werte der Geschwindigkeiten der Hypojoditreaktion und der Hypobromitreaktion — für elektrolytreiche Lösungen annähernd, für elektrolytarme Lösungen relativ genau — bekannt sind, ist es auch zulässig, die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen miteinander zu vergleichen.

Aus der in der vorhergehenden Abhandlung gegebenen Formel berechnet sich für die Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion bei 25° C. der Ausdruck:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{dt} = 87 \frac{\{[J'] + 0.01[E]\}}{[\text{OH}']} [\text{JOH}]^2.$$

Für die gleiche Temperatur ist die Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = 2 \times 10^{-4} \frac{\{[\text{Br}'] + 0.5[E]\}}{[\text{OH}']} [\text{Br OH}]^2.$$

Bei 25° und in »elektrolytfreien Lösungen« verläuft also die Hypojoditreaktion 440000mal rascher als die Hypobromitreaktion. Da der Temperaturkoeffizient der letzteren Reaktion kleiner ist als der der Hypojoditreaktion, so wird diese Verhältniszahl bei höheren Temperaturen etwas größer, bei niedrigeren Temperaturen als 25° C. etwas kleiner aus-

fallen. Die Verschiedenheit des Wertes von  $e$  (0.01, beziehungsweise 0.5) bringt es mit sich, daß sich in elektrolythaltigen Lösungen die Verhältniszahl etwas im Sinne eines relativ rascheren Verlaufes der Hypobromitreaktion ändert. Die Verhältniszahl 440000 stellt also eine obere Grenze dar. Eine wesentliche Änderung wird die Größenordnung der Verhältniszahl erst in Lösungen erfahren, welche in bezug auf Halogenion äußerst verdünnt und in bezug auf Elektrolyt sehr konzentriert sind. Es sind dies aber auch Bedingungen, unter welchen das Zeitgesetz  $A'$  kaum mehr Gültigkeit besitzt.

In der ersten Abhandlung wurde die Verhältniszahl der Geschwindigkeiten experimentell ermittelt und gefunden, daß die Hypojoditreaktion bei 54° C. 30000mal — oder genauer — 35000mal rascher verläuft als die Hypobromitreaktion. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische war ganz die gleiche und als Rechengröße wurde bloß der Temperaturkoeffizient der Hypojoditreaktion herangezogen. Auf Grund unserer beiden Zeitgleichungen sind wir nunmehr auch in der Lage, die auf experimentellem Wege gefundene Verhältniszahl rechnerisch zu ermitteln.

Aus unseren Formeln berechnen sich die Geschwindigkeitskoeffizienten für 54° C. zu 730 und  $9.4 \times 10^{-4}$ . Die Versuchsbedingungen der beiden Versuche waren:

$$\begin{aligned} [\text{OH}'] &= 0.2 \\ [\text{J}'] &= [\text{Br}'] = 0.0072 \\ [\text{E}] &= 0.2072. \end{aligned}$$

Führen wir diese Werte in die Zeitgleichungen ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{JOH}]}{dt} &= 34 [\text{JOH}]^2 \\ \frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} &= 5.2 \times 10^{-4} [\text{BrOH}]^2 \end{aligned}$$

und als Verhältniszahl 66000, während experimentell 35000 gefunden wurde. Erwägt man einerseits die Schwierigkeiten, die bei der experimentellen Ermittlung der Verhältniszahl zu überwinden sind, andererseits den bei der Berechnung aus der



Inkonstanz von  $e$  sich ergebenden Fehler, welcher im vorliegenden Falle schon stark ins Gewicht fällt, so muß die Übereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Zahl als eine noch sehr gute bezeichnet werden.

### Zusammenfassung.

Das in der zweiten Abhandlung aufgedeckte Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = \frac{\{[\text{Br}'] + e[E]\}}{[\text{OH}']} K' [\text{BrOH}]^2, \quad (A')$$

nach welchem die Bromatbildung in Hypobromitlaugen erfolgt, wurde näher geprüft und auf seinen Gültigkeitsbereich untersucht.

Der numerische Wert von  $e$  wurde zu 0·5 berechnet.

Die Prüfung der Zeitgleichung  $A'$  ergab, daß  $e$  nur in erster Annäherung als konstant angenommen werden kann und daß der Wert von  $e$  von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Bei sehr großen Werten des Verhältnisses  $[\text{OH}'] : [\text{Br}']$  wird  $e$  größer als 1.

Der Temperaturkoeffizient der Hypobromitreaktion wurde zu 1·7 ermittelt.

Drückt man die Konzentration in Grammformelgewichten pro Liter, die Zeit in Minuten und die Temperatur in Graden absolut aus, so gilt für die in der Nähe der Zimmertemperatur gelegenen Temperaturen die Zeitgleichung

$$\frac{-d[\text{BrOH}]}{dt} = 2 \cdot 7 \times 10^{-11} \times 10^{0 \cdot 02305 T} \frac{\{[\text{Br}'] + 0 \cdot 5 [E]\}}{[\text{OH}']} [\text{BrOH}]^2.$$

Wegen der Inkonstanz und des hohen numerischen Wertes von  $e$  ist der Gültigkeitsbereich dieser Formel ein engerer als der der für die Reaktion der Hypojodite aufgestellten Zeitgleichung.

Bei 25° C. und in »elektrolytfreien Lösungen« würde die Hypojoditreaktion 440000mal rascher verlaufen als die Hypobromitreaktion. In elektrolythaltigen Lösungen wird diese Verhältniszahl etwas kleiner. Eine unter gleichen Versuchsbedingungen auf experimentellem Weg ermittelte Verhältniszahl

konnte in guter Übereinstimmung aus den Formeln berechnet werden.

Der experimentelle Teil dieser und der vorhergehenden Arbeit wurde im Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien im Herbst 1910 ausgeführt. Dem Vorstand des genannten Laboratoriums, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Vortmann, sage ich für seine Unterstützung und das der Arbeit zugewandte Interesse meinen verbindlichsten Dank.

# Studien über unsymmetrische aromatische Derivate des Oxamids

(II. Mitteilung)

von

**Hermann Suida jun.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der  
k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1911.)

In Fortsetzung meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand berichte ich über weitere, neu hergestellte unsymmetrische Diaryloxamide und deren Verhalten bei der Verseifung in alkalischer Lösung. Die angeführten Verbindungen stellen Oxanilide dar, in denen einseitig die  $-\text{COOH}$ -,  $-\text{NH}_2$ -,  $-\text{OH}$ -,  $-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe eingeführt ist. Weiter habe ich ein  $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid erhalten, das in jedem Kerne durch eine Nitrogruppe beschwert ist. Eine Monosulfosäure des Oxanilids durch Synthese aus Oxanilester und einer Aminobenzolsulfosäure zu erhalten, gelang mir trotz vieler Versuche nicht. Die Herstellung der genannten Verbindungen erwies sich öfter als äußerst mühsam und die Ausbeuten waren durchwegs sehr unbefriedigend.

Die Kondensation  $\text{Ar}-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{ar}-\text{NH}_2 \rightarrow \text{Ar}-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}-\text{ar}$  verläuft in dieser Richtung nur zum geringen Teil, sobald eine der Komponenten stark aktive Substituenten enthält. Dieses gleiche Resultat ergaben auch Kondensationen von Aminooxanilsäure mit substituierten Anilinen, über deren Ergebnis ich später berichten werde.

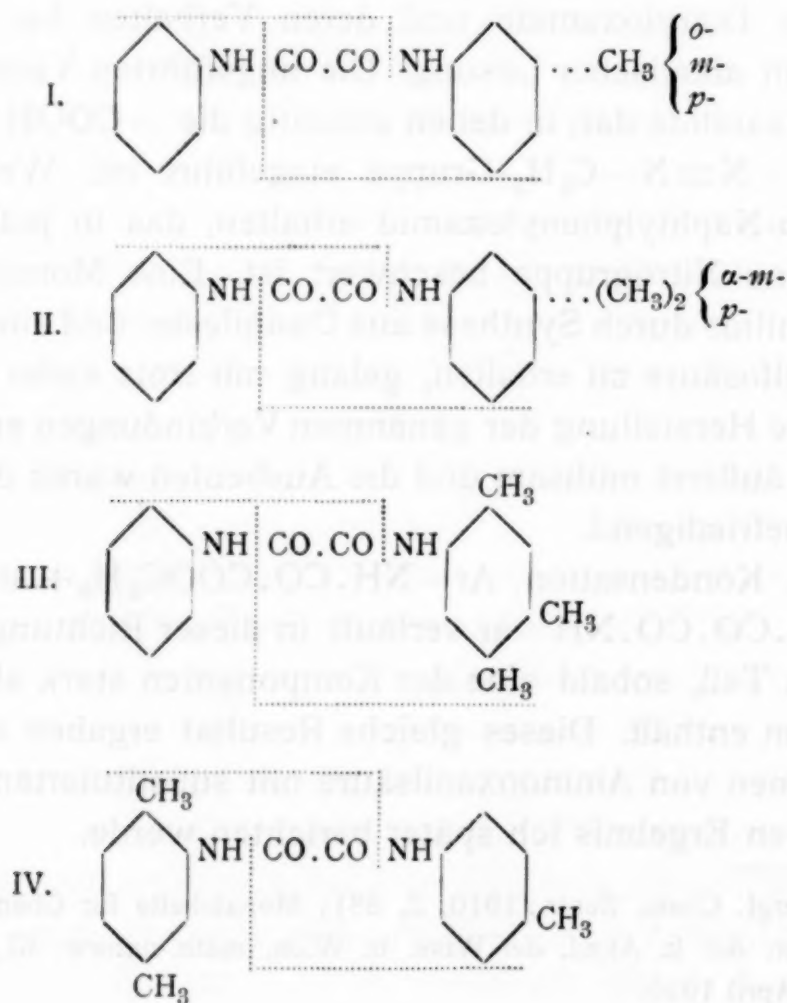
<sup>1</sup> Vergl. Chem. Zentr., 1910, 2, 881; Monatshefte für Chemie, 31, 583; Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl., Bd. CXIX, Abt. IIb, April 1910.

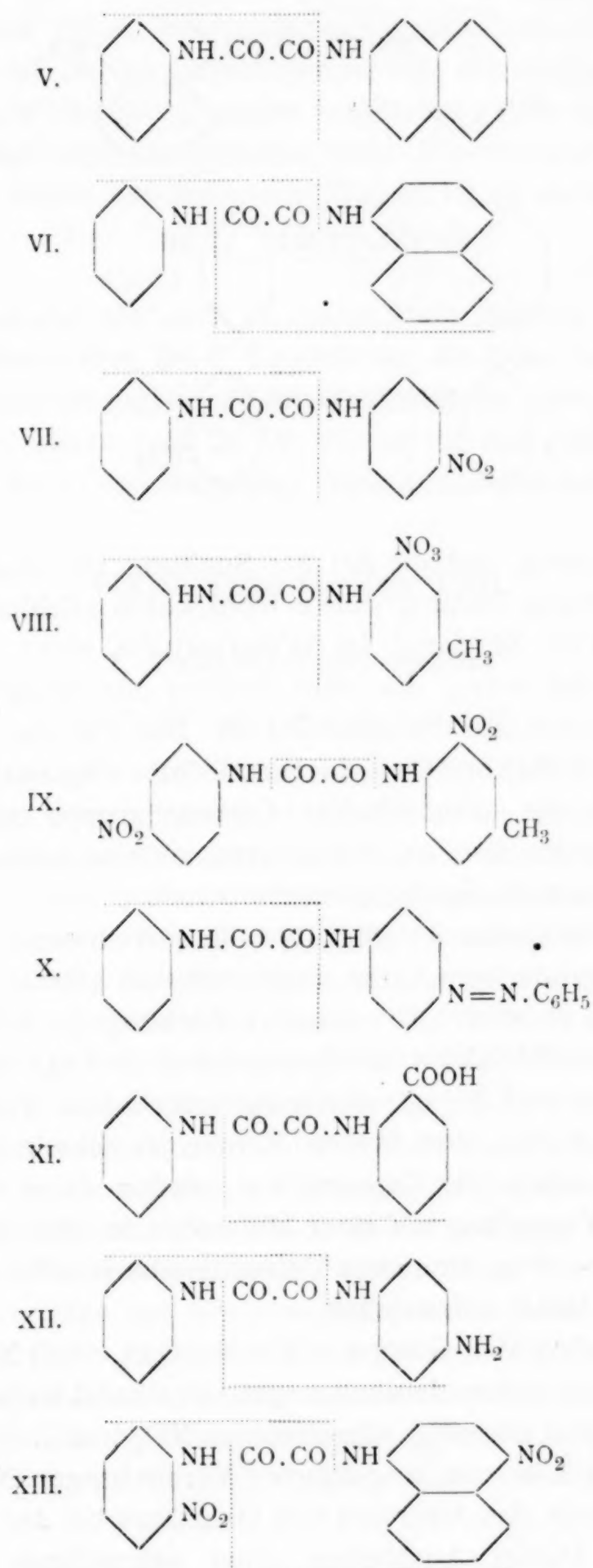


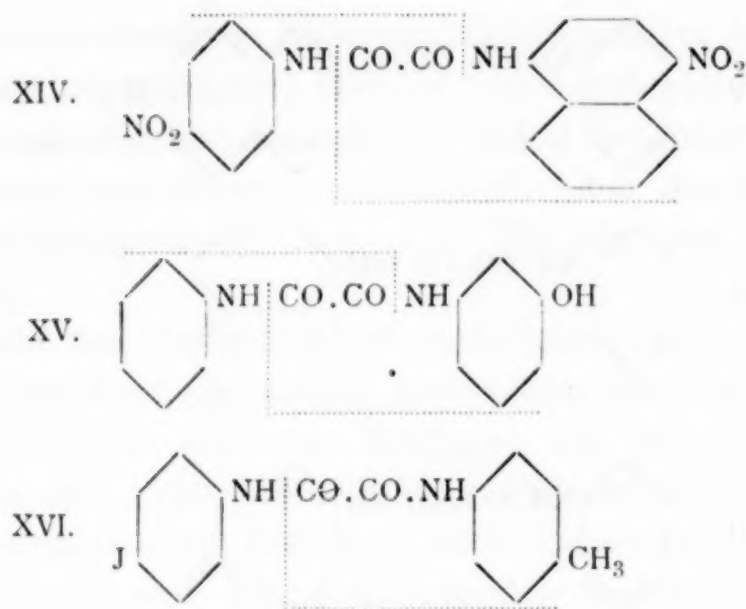
Die unerwünschten Nebenreaktionen werden in einzelnen Fällen zur Hauptreaktion. Dies ist bei der Reaktion zwischen *p*-Phenylendiamin und Oxanilester sowie besonders zwischen Aminophenol und Oxanilester der Fall. Über die Art der entstehenden Verbindungen verweise ich auf den experimentellen Teil.

Die aus den bisherigen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse bei der Spaltung lassen noch nicht, wie erwünscht, ein ganz klares Bild von dem Einflusse der Substituenten im Kerne erkennen; das hierzu nötige Material an unsymmetrischen Diaryloxamiden läßt sich eben keineswegs leicht verschaffen. Ferner sind die zu erwartenden Spaltsäuren teilweise noch nicht bekannt, teilweise sehr mangelhaft charakterisiert.

Ich lasse hier eine bildliche Zusammenstellung der gewonnenen Resultate bei der Spaltung folgen und verweise hinsichtlich der hier nicht beschriebenen Verbindungen auf die I. Mitteilung über diesen Gegenstand.







Die Deutung, daß die Art der Spaltung auf einer bloßen Gewichtswirkung beruhe, dürfte wohl kaum stichhaltig sein, zumal der Fall XI damit im Widerspruche steht. Vielmehr glaube ich, daß einzig die mehr positive oder negative Natur des einen Kernes ausschlaggebend ist. Daß bei der Oxanilid-*o*-carbonsäure (XI) nur Oxalylanthranilsäure abgespalten wird, kann durch die orthoständige Carboxylgruppe mitbewirkt werden; es steht also an, abzuwarten, ob eine herzustellende *p*-Säure das gleiche Spaltungsergebnis liefert.

Die paraständige Amidogruppe im *p*-Aminooxanilid (XII) ist nicht imstande, dem Kerne einen erheblich stärker positiven Charakter zu verleihen. Die negative Wirkung der OH-Gruppe im *m*-Oxyoxanilid (XV) wird offenbar durch die Phenolatbildung in der alkalischen Lösung vollständig aufgehoben, wodurch die Differenz zwischen den beiden Kernen verschwindet. Diese Verbindung sowie die Carbonsäure würden ihren Charakter erst bei der Verseifung mit einer Mineralsäure offen zeigen. Es erscheint also nötig, eine neue Versuchsreihe von Verseifungen durch saure Mittel aufzustellen.

Der Einfluß der Gruppe  $-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$  (Fall X) genügt, um dem Kerne einen deutlich negativen Charakter zu geben, ebenso wie nur einseitig eingetretenes  $\text{NO}_2$  und J.

Bei den hier neu angeführten Verbindungen X bis XV wurde nirgends das Auftreten von Oxalsäure bei der Spaltung beobachtet. Dieses Ausbleiben einer sekundären Reaktion



(Zerfall einer primär entstandenen Oxaminsäure in die Komponenten) ist um so bezeichnender für die stufenweise vor sich gehende Verseifung (siehe I. Mitteilung), als einzelne der entstehenden Aryloxaminsäuren ganz ausnehmend labil sind und durch bloßes Erwärmen mit Wasser leicht zerlegt werden können.

Ich gestatte mir, auch an dieser Stelle meinem väterlichen Freunde Herrn Prof. Dr. F. Becke, der die Güte hat, mich in der Krystallmessungskunde zu unterrichten, sowie meinem lieben Vater Herrn Prof. Dr. W. Suida für das rege Interesse an meiner Arbeit den wärmsten Dank auszusprechen.

## Experimenteller Teil.

### 1. Oxanilid-*o*-carbonsäure



Die analoge *m*-Verbindung sowie ihr Anilid wurde von Schiff<sup>1</sup> aus Oxalbenzamsäure (Oxalyl-*m*-aminobenzoesäure) durch Kochen mit überschüssigem Anilin erhalten und Aniloxalbenzamsäure genannt. Ich erhitzte Oxanilsäureester (5 g) mit reiner Anthranilsäure (3·8 g) im Paraffinbade 3 Stunden bei 140 bis 150°; die Alkoholabspaltung geht sehr träge vor sich, nach einigen Stunden erstarrt die Schmelze zu einem grauweißen Kuchen. Arbeitet man bei höherer Temperatur, so zersetzt sich die Anthranilsäure zum Teil in Kohlensäure und Anilin und das Reaktionsprodukt enthält dann außer der gesuchten Verbindung noch ihr Anilinsalz, ihr Anilid und Oxanilid. Das Rohprodukt ist leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Ammoniak. Zur Gewinnung der freien Säure wurde die gepulverte Schmelze mit warmem, sehr verdünntem Ammoniakwasser wiederholt extrahiert. Beim Erkalten krystallisiert aus der alkalischen Lösung das Ammonsalz der Säure in schönen, seidenglänzenden Nadelchen aus, die abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Aus den Filtraten fällt

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 232, 135.

durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure die freie Oxanilid-*o*-carbonsäure in farblosen Flocken aus; aus sehr verdünntem Alkohol läßt sie sich schön krystallisiert erhalten (farblose glänzende Nadelchen). Verwendet man nicht vollständig reine Anthranilsäure, so ist es nötig, den ammoniakalischen Auszug mit Tierkohle zu entfärben. Das Ammonsalz wurde aus heißem, schwach ammoniakalischem Wasser umkrystallisiert; es ist durch seine außerordentliche Krystallisationsfähigkeit und relative Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser neben dem Kalisalz das am besten charakterisierende Salz der Säure. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 226 bis 227°.

Zur Analyse wurde die Säure zunächst im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, zur Krystallwasserbestimmung im Schranke auf 105° erwärmt.

0·1865 *g* Substanz gaben 0·4084 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0828 *g* H<sub>2</sub>O.

0·4021 *g* Substanz verloren bei 105° 0·0198 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
C .....	59·72	59·58
H .....	4·91	4·67
H <sub>2</sub> O .....	4·92	5·96

Eine zweite Probe der Säure wurde bei 105 bis 110° getrocknet, dann analysiert. Zur einwandfreien Bestimmung des Krystallwassers wurde frisch umkrystallisierte Säure mehrere Tage an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet.

0·2028 *g* Substanz gaben 0·4688 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0775 *g* H<sub>2</sub>O.

0·1798 *g* Substanz gaben bei 754 *mm*, 18°, 15 *cm*<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.

0·4644 *g* Substanz (lufttrocken) verloren bei 105° 0·0287 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
C .....	63·05	63·36	—
H .....	4·28	4·26	—
N .....	9·56	9·86	—
H <sub>2</sub> O .....	6·20	—	5·96

Hat die Säure ihr Krystallwasser abgegeben, so werden die Krystallnadeln opak und haften nicht mehr aneinander. In Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, noch leichter in Aceton, schwerer in Chloroform, Äther und Benzol.

Das Ammonsalz hat nach der Analyse die Formel  $C_{15}H_{12}O_4N_2 \cdot C_{15}H_{11}O_4N_2 \cdot NH_4$ , ist also ein saures Salz, das luftbeständig ist, leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser; es verliert beim Erhitzen im Röhrchen wenige Grade unter dem Schmelzpunkte unter Zusammenschrumpfen sein Ammoniak und schmilzt dann wie die Säure bei 226 bis 227°. Es ist möglich, daß das auskrystallisierende Salz neutral ist; dann müßte es schon beim Trocknen an der Luft ein Molekül Ammoniak verlieren. Immerhin ist es merkwürdig, daß das saure Salz, in Wasser gelöst, sich glatt mit  $CaCl_2$  zu einem neutralen, schwer löslichen Kalksalz umsetzt auch ohne Ammoniakzusatz.

- I. 0.2182 g Substanz (lufttrocken) gaben bei 751 mm, 18.7°, 22.8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.
- II. 0.1683 g Substanz (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum getrocknet) gaben bei 755.5 mm, 21°, 17.3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.
- III. 0.2208 g Substanz (bei 105 bis 110° getrocknet) gaben bei 752.5 mm, 19.5°, 22.5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.
- IV. 0.1578 g Substanz (bei 105 bis 110° getrocknet) gaben 0.3537 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{15}H_{12}O_4N_2 \cdot C_{15}H_{11}O_4N_2 \cdot NH_4$
C .....	—	—	—	61.13	61.51
H .....	—	—	—	4.84	4.65
N .....	11.88	11.63	11.57	—	11.68

Das Kaliumsalz  $C_{15}H_{11}O_4N_2K \cdot 4aq$  ist durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; man erhält es durch Auflösen der Säure in heißem Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Kaliumcarbonatlösung, worauf es sich beim Erkalten der Lösung in prächtig glitzernden Krystallnadeln abscheidet. Es verliert schon im Vakuum über Schwefelsäure nach einigen Tagen sein ganzes Krystallwasser, was sich unter



bedeutender Volumvergrößerung vollzieht und wobei es in ein opakes staubendes Pulver zerfällt.

I. 0·2983 g Substanz (im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet) gaben 0·0791 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

II. 0·4038 g Substanz (mehrere Tage an der Luft getrocknet) verloren beim Erhitzen auf  $105^\circ$  0·0722 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{K}$	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	I.	II.		
K .....	11·91	—	12·15	—
$\text{H}_2\text{O}$ .....	—	17·91	—	18·27

Anschließend bringe ich die kristallographischen Daten dieses Salzes, die ich im mineralogisch-petrographischen Institut der Universität unter der Anleitung von Herrn Prof. F. Becke ermittelt habe.

Die Krystalle haben die Form langer, schmaler Tafeln (im Mittel 0·8 mm lang, 0·1 mm breit) mit symmetrischer Endigung. Sie zeigen gerade Auslöschung, die Längsrichtung entspricht der  $\gamma$ -Richtung (Schwingungsrichtung der langsameren Welle), sie geben ein Interferenzbild, das für Platten senkrecht zur optischen Normalen charakteristisch ist; es ist disymmetrisch ohne schwarzen Achsenbalken, die Quadranten mit fallenden Farben entsprechen der  $\alpha$ -Richtung; daher ist der Charakter der Doppelbrechung negativ.

Diese Beobachtungen führen notwendig auf das rhombische Krystallsystem; die Tafelfläche kann als Fläche 100 gedeutet werden. Aus der Neigung der dachförmigen Kanten am Ende, die große Neigung zur Krümmung zeigen (Winkel zwischen der Längsrichtung und einer Dachkante im Mittel  $70^\circ 27'$ , Winkel am Scheitel folgt aus dieser Messung zu  $39^\circ 6'$ , gemessen wurde er in zwei Fällen mit  $39^\circ$  und  $39\cdot5^\circ$ ) folgt ein Achsenverhältnis  $b:c = 1:0\cdot347$ . Außer den primären Kanten treten bisweilen auch solche auf, die mit  $51$  bis  $59^\circ$  gemessen wurden (Ungenauigkeit wegen der Krümmung der

Kanten), denen die Indices  $b:c=2:1$  entsprechen würden. Von der gemessenen Kante  $70^\circ 27'$  ausgehend, müßte dieser Winkel  $55^\circ 14'$  betragen.

Das Silbersalz der Säure erhält man als krystallinen Niederschlag, wenn man das Ammonsalz oder die Säure in verdünnt alkoholischer Lösung mit Silbernitratlösung versetzt. Es ist in kochendem Wasser fast unlöslich und sehr lichtempfindlich.

Es gelang mir nicht, das Salz in reinem Zustande zu erhalten, weshalb alle Silberbestimmungen unbefriedigende Zahlen ergaben.

Das Kalksalz  $(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 \cdot Ca$  wurde durch Umsetzung des Ammonsalzes mit  $CaCl_2$  in heißer, wässriger, neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung erhalten. Es ist in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich und krystallisiert in kurzen, farblosen Nadelchen.

0.1780 g Substanz (im Vakuum über  $H_2SO_4$  getrocknet) gaben 0.0166 g  $CaO$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 \cdot Ca$
Ca . . . . .	6.67	6.61

Das Bariumsalz  $(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 \cdot Ba \cdot aq$  erhält man durch Umsetzung des Ammonsalzes mit  $BaCl_2$  in heißer, wässriger, neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung als krystallinen Niederschlag.

I. 0.1908 g Substanz (im Vakuum über  $H_2SO_4$  getrocknet) gaben 0.0592 g  $BaSO_4$ .

II. 0.2059 g Substanz (bei  $105^\circ$  getrocknet) gaben 0.0672 g  $BaSO_4$ .

III. 0.1092 g Substanz (bei  $105^\circ$  getrocknet) gaben 0.0355 g  $BaSO_4$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 Ba$	Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 Ba \cdot H_2O$
	I.	II.	III.		
Ba . . . .	18.26	19.21	19.14	19.52	18.57

Das Kupfersalz der Säure erhält man als hellgrünen, amorphen Niederschlag beim Fällen einer Ammonsalzlösung oder einer Lösung der freien Säure mit Kupferacetatlösung.

Mit Bichromat und Schwefelsäure gibt die Oxanilid-*o*-carbonsäure eine blutrote Färbung (Tafel'sche Reaktion).

Verseifung der Säure. 2 g wasserfreie Säure wurden mit der berechneten Menge,  $53.65 \text{ cm}^3$  alkoholischer Kalilauge ( $1 \text{ cm}^3$  enthält  $0.01474 \text{ g KOH}$ ) vermengt, das Volumen mit Alkohol auf  $60 \text{ cm}^3$  ergänzt und 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit gestellter Salzsäure die unverbraucht gebliebene freie Kalilauge zurückgemessen, wonach sich ergab, daß  $0.75 \text{ g}$  Säure nicht verseift worden waren. Die schwach angesäuerte Verseifungsflüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser angerührt und mehrmals nach starkem Ansäuern mit Salzsäure ausgeäthert (S), dann mit Alkali übersättigt und neuerdings ausgeäthert (B), schließlich schwach angesäuert und verdampft. Vor dem Verdampfen läßt sich in der Lösung weder Oxalsäure noch Anthranilsäure (primäre Aminogruppe) nachweisen, nach dem Verdampfen sind Spuren von Oxalsäure nachweisbar. Somit war in der Lösung bloß etwas Spaltsäure zurückgeblieben, die beim Verdampfen weiter verseift wurde.

B. Der Ätherauszug enthält reichliche Mengen reinen Anilins.

S. Der Ätherauszug enthält die Spaltsäuren sowie die unverseift gebliebene Oxanilidcarbonsäure. Dieses Gemisch wurde mit heißem Wasser extrahiert, die Lösung (a) abgekühlt, wenige abgeschiedene Flocken abfiltriert und diese zum Rückstand (b) gegeben.

b. Der Rückstand besteht aus Oxanilidcarbonsäure und wiegt nach dem Trocknen  $0.78 \text{ g}$ , was der berechneten Menge (siehe oben) entspricht.

a. Die Lösung enthält weder Oxalsäure noch Anthranilsäure, auch keine Oxanilsäure.

Durch Ausäthern wurde ihr eine Säure entzogen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt  $196^\circ$  unter Zersetzung zeigt und sich als Kynursäure (Oxalyl-anthranilsäure) erweist.



0.1607 g Substanz (bei 105° getrocknet) gaben 0.3032 g CO<sub>2</sub>, 0.0475 g H<sub>2</sub>O.

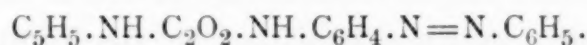
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> N
C .....	51.46	51.66
H .....	3.31	3.38

Auch die übrigen Eigenschaften (Verhalten der Salze) stimmen mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>1</sup> Verdampft man eine wässrige mineralsaure Lösung der Säure, so tritt nach kurzer Zeit Oxalsäure, Anthranilsäure und Anilin auf. Tatsächlich läßt sich nachweisen, daß auch reine Anthranilsäure, kurze Zeit mit Salzsäure (verdünnt) gekocht, reichliche Mengen Anilin abspaltet, was in der Literatur bisher nicht verzeichnet war.

Hieraus folgt, daß die Spaltung der Oxanilid-*o*-carbonsäure nur einseitig erfolgt, wobei der die COOH-Gruppe enthaltende Kern eine größere Verwandtschaft zum Oxalsäurerest beweist als der nicht substituierte.

### *p*-Phenylazooxanilid



Um den Körper von obiger Formel zu erhalten, wurden 10 g Oxanilester mit 10.5 g *p*-Amidoazobenzol<sup>2</sup> im Paraffinbade erhitzt. Schon bei 130° tritt so stürmische Reaktion ein, daß man durch zeitweiliges Herausheben des Schmelzkölbchens aus dem Bade ein Übersäumen verhindern muß. Nach einstündigem Erhitzen zwischen 140 bis 150° ist die Kondensation vollendet und die Masse erstarrt. Um die sich hier bildenden dunkelfärbenden Verunreinigungen zu entfernen, kocht man die zerkleinerte Schmelze am besten mehrmals mit Benzol aus, in welchem Lösungsmittel der Azokörper sehr wenig löslich ist. Gefährlich ist es, Chloroform mit dem Reaktionsprodukt

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 5, 16.

<sup>2</sup> Kahlbaumpräparat; technisches *p*-Amidoazobenzol reagiert erst über 200°.

zusammenzubringen; es bilden sich dann sofort klebrige, tief-schwarze Schmieren, die mit aller Mühe kaum mehr zu entfernen sind. Das durch Extraktion mit Benzol aufgehellte Reaktionsprodukt wird für die Analyse mehrmals aus heißem Eisessig umgelöst; der Azokörper scheidet sich beim Erkalten des Eisessigs in Form von glitzernden, unregelmäßigen, ocker-gelb gefärbten Krystallschüppchen ab, die bei 256 bis 257° ohne Zersetzung schmelzen. Die Verbindung zeigt die Tafel'sche Reaktion in dunkelkarmoisinroter Farbe.

0.1962 g Substanz gaben 0.4993 g CO<sub>2</sub>, 0.0848 g H<sub>2</sub>O.  
0.1837 g Substanz gaben bei 761 mm, 18°, 25 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.

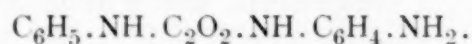
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_4$
C .....	69.41	69.74
H .....	4.83	4.69
N .....	16.24	16.28

Verseifung des Azokörpers. 2 g *p*-Phenylazooxanilid wurden mit 22.1 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge und 27.9 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit enthält keine Oxalsäure in nachweisbarer Menge. Das in schwach saurer Lösung zur Trockene verdampfte Reaktionsgemisch wurde mit wässriger Salzsäure digeriert, filtriert, mit Wasser gewaschen, die erhaltene Lösung zuerst unter Zusatz von Alkali, dann von Säure und jedesmaligem Ausäthern in basischen und sauren Teil geschieden. Anilin läßt sich nicht auffinden, bloß *p*-Amidoazobenzol vom Schmelzpunkt 127°. Die Spaltsäure, sowohl aus Wasser als aus Benzol umgelöst, zeigt den Schmelzpunkt der Oxanilsäure (149 bis 150°) sowie ihre charakteristische Tafel-Reaktion (rotviolett). Der gesammelte Rückstand (siehe oben) besteht zum Großteile aus salzsaurem *p*-Amidoazobenzol, das sich durch siedendes Wasser dem Gemische gänzlich entziehen läßt und durch Alkali, weiter durch Umlösen aus verdünntem Alkohol völlig rein zurückgewinnen läßt. Der geringe wasserunlösliche Rückstand besteht aus unverseiftem Material.

Dieses Diaryloxamid spaltet also völlig einseitig, derart, daß der höher substituierte Benzolkern zunächst abgelöst wird.

***p*-Aminooxanilid**



Sehr wünschenswert für die Charakterisierung der Spaltungsreaktionen erschien es, einen Körper obiger Zusammensetzung zu erhalten und sein Verhalten bei der Verseifung zu untersuchen. Er stellt die einfachste Verbindung aus der Oxanilidreihe dar, die eine aktive basische Gruppe enthält. Der Versuch, das schon beschriebene *p*-Nitrooxanilid zu reduzieren, scheiterte an der bedeutenden Widerstandsfähigkeit dieses Körpers gegen Reduktionsmittel sowie an dem Umstande, daß heftig wirkende Mittel, wie Metalle mit Mineralsäuren, wegen der Gefahr der Verseifung nicht zur Anwendung gelangen konnten. Eisessig und Zinkstaub greifen trotz vielstündigem Kochen den Nitrokörper kaum merklich an. Auch der Versuch, das *p*-Phenylazooxanilid zu reduzieren, lieferte kein gutes Ergebnis; nach zweitägigem Kochen mit Eisessig, Zinkstaub und etwas verdünnter Schwefelsäure war wohl der Azokörper vollständig verschwunden, doch konnte im Reaktionsgemisch das gesuchte Amin nur in Spuren aufgefunden werden. Offenbar war eine tiefergehende Spaltung vor sich gegangen. Der noch übrige Weg der direkten Herstellung aus den Komponenten lieferte ein günstigeres Resultat.

Nach Koller<sup>1</sup> reagiert unter bestimmten Bedingungen nur eine Aminogruppe des *p*-Phenylendiamins mit Oxalsäure unter Bildung von *p*-Aminophenyloxaminsäure.

Läßt man *p*-Phenylendiamin auf Oxanilsäureester in molekularen Mengen (1:1) bei höherer Temperatur aufeinander einwirken, so erfolgt unter stürmischer Reaktion die Kondensation zu Oxanilidverbindungen, aber nur zum Teil bildet sich das gesuchte Monamin; nebenher entsteht in bedeutender Menge eine vollständig inaktive, in allen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung, deren Konstitution zu ermitteln ich mich vergeblich bemüht habe. Wählt man zur Kondensation ein

---

<sup>1</sup> Ber. der Deutsch. chem. Ges., 36, 413.



weithalsiges Kölbchen, so wird die Schmelze tief blauschwarz gefärbt; der gebildete Farbstoff haftet allen Reaktionsprodukten hartnäckig an; auch ein Überschuß von Diamin ändert an dem Ergebnisse nichts, im Gegenteil, die Farbstoffbildung ist noch stärker.

Am besten verfährt man unter Verwendung von Kohlensäure. Demnach erhitzt man 10 Teile Oxanilester mit 5·6 Teilen *p*-Phenylendiamin in einem langsamen Strom von Kohlensäure bei einer Badtemperatur von 150 bis 155°. Durch das Ableitungsrohr entweicht reiner Alkohol, nach einer Stunde ist die Reaktion zu Ende und die Schmelze zu einem harten, kaum gefärbten Kuchen erstarrt. Das pulverisierte Schmelzprodukt wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht; aus den abgekühlten Auszügen krystallisiert das *p*-Aminooxanilid in farblosen Prismen und Platten, die nach dem Umlösen aus siedendem Benzol bei 215° schmelzen. Die Base gibt diazotiert, mit R-Salz einen kirschroten, schwer löslichen Farbstoff; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, kochendem Alkohol oder Benzol. Der in Alkohol unlösliche Teil der Schmelze enthält keine primäre Amidogruppe und ist in allen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, löst sich erst in erwärmter konzentrierter Schwefelsäure und wird beim Eingießen der Lösung in Wasser als schleimiger Niederschlag wieder ausgeschieden. Denselben Körper erhält man fast ausschließlich, wenn man 2 Mol Oxanilester mit 1 Mol Diamin reagieren läßt. Dieser unlösliche Körper wurde mit siedendem Eisessig längere Zeit extrahiert und dann verbrannt.

- I. 0·1952 g Substanz gaben 0·4555 g CO<sub>2</sub>, 0·0803 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1879 g Substanz gaben 0·4381 g CO<sub>2</sub>, 0·0759 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·1769 g Substanz gaben bei 746 mm, 17° C., 22 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.  
 IV. 0·2058 g Substanz gaben bei 751 mm, 15° C., 25·4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> (Dioxanilid)	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> N <sub>6</sub>
C . . . .	63·68	63·63	—	—	65·64	63·83
H . . . .	4·65	4·52	—	—	4·51	4·29
N . . . .	—	—	14·15	14·32	13·94	14·90

Der naheliegende Gedanke, es könnte sich ein Dioxanilid  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot C_2O_2 \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{NH} \cdot C_2O_2 \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  gebildet haben, ist mit der Analyse nicht gut in Einklang zu bringen.

Beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge im Überschuß tritt erst sehr langsam Verseifung ein; es läßt sich nachweisen: Oxanilsäure, *p*-Phenylendiamin (kein Anilin), eine zu identifizierende, in Äther unlösliche Säure (wahrscheinlich Aminooxanilsäure), keine Oxalsäure. Die Verbindung gibt die Tafel-Reaktion in feurig dunkelkarminroter Farbe.

Das *p*-Aminooxanilid ist in verdünnten Mineralsäuren auch in der Hitze sehr wenig löslich; um Salze rein zu erhalten, läßt sich folgende Methode anwenden: Man löst die Base in viel siedendem Alkohol auf, filtriert heiß in ein erwärmtes Gefäß und fügt zur klaren, heißen Lösung unter Umschütteln rasch Mineralsäure (konz. HCl, verd.  $H_2SO_4$ ) in möglichst geringem Überschuß, wodurch das entsprechende Salz sofort krystallisiert ausfällt, und kühlt rasch ab. Das filtrierte Salz wird mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2161 g *p*-Aminooxanilid (Base) gaben bei 740.5 mm, 18° C., 31.5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3$
N .....	16.40	16.47

0.3038 g salzsaures Salz gaben 0.1482 g AgCl.

0.2836 g schwefelsaures Salz gaben 0.1079 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3 \cdot HCl$
HCl .....	12.41	12.51

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{13}O_2N_3)_2 \cdot H_2SO_4$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ....	15.99	16.12

Die Verbindung gibt die Tafel'sche Reaktion in matter karminrosa Farbe mit braunem Stich.

Verseifung des *p*-Aminooxanilids. 2 g Substanz wurden mit 29.7 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge und 30.3 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der nach dieser Zeit zurücktitrierten Menge freier Kalilauge entsprechen 0.37 g unverseifte Substanz. In dem Reaktionsgemisch ist keine Oxalsäure nachweisbar. Das zur Trockene verdampfte Gemisch wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, digeriert und filtriert; der Lösung wurden der Reihe nach Basen und Spaltsäuren durch Äther entzogen. Die Spaltbasen wurden durch Dampfdestillation in Anilin und *p*-Phenylendiamin (Lauth's Violett) getrennt. Der saure Anteil erwies sich als reine Oxanilsäure (Schmelzpunkt 149°). Die von der Ätherextraktion verbliebene wässrige Lösung wurde stark konzentriert, worauf sich beim Erkalten eine verfärbte Krystallisation ausschied, die abfiltriert und dann mit Sodalösung kalt extrahiert wurde.

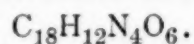
Aus der Sodalösung scheidet sich die Substanz durch Säurezusatz wieder aus; sie erweist sich als identisch mit der von Koller<sup>1</sup> hergestellten *p*-Aminooxanilsäure. Nach seinen Angaben aus Oxalsäure und *p*-Phenylendiamin in wässriger Lösung hergestellt, zeigt sie mit der zu identifizierenden Spaltsäure folgende gemeinsame Eigenschaften: 1. keine Tafel'sche Reaktion, 2. Schwerlöslichkeit in Wasser und Leichtlöslichkeit in Soda, 3. schmilzt bis 280° nicht, 4. gibt Reaktion auf ein primäres Amin und einen karminroten Azofarbstoff, 5. zerfällt beim Kochen mit konzentrierter Natronlauge in Oxalsäure und *p*-Phenylendiamin.

Der anfangs abgetrennte unlösliche Anteil des Reaktionsgemisches wurde mit Sodalösung kalt extrahiert, dann gewaschen und getrocknet und wog 0.38 g, was der aus der Titration berechneten Menge unverseifter Substanz entspricht. Nach einmaligem Umlösen aus Benzol zeigt die Substanz den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials (215°).

Hier tritt eine doppelseitige Spaltung in zwei Aryloxaminsäuren und zwei Basen zugleich ein, ohne daß die primären Spaltprodukte weiter zerlegt werden.

<sup>1</sup> L. c.



**Dinitro- $\alpha$ -naphtylphenyloxamid**

In das von mir seinerzeit<sup>1</sup> beschriebene  $\alpha$ -Naphtylphenyloxamid lassen sich mit konzentrierter Salpetersäure glatt zwei Nitrogruppen einführen. Es wurden 4 g rohes  $\alpha$ -Naphtylphenyloxamid mit 100  $\text{cm}^3$  Salpetersäure ( $D = 1.4$ ) eine halbe Stunde am Wasserbade digeriert. Unter lebhafter Reaktion wandelt sich das aufgeschlammte weiße Produkt in einen schwefelgelben Körper um, der durch Verdünnen mit Wasser vollständig ausgeschieden wird. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen; er wog, bei 100° getrocknet, 6.3 g und stellt ein hellgelbes, stark staubendes Pulver dar. Um eventuelle tiefere Nitrierungsprodukte zu entfernen, wurde zweimal mit je 200  $\text{cm}^3$  Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Extrakte scheiden beim Erkalten auch einen hellgelben Körper ab, der zum Teil auch aus Dinitroprodukt besteht. Den weitaus erheblichsten Anteil macht der Rückstand, der in Alkohol unlöslich ist, aus; dieser wurde für die Analyse zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, bei 110° getrocknet und besteht aus feinen, gelben Nadelchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, sondern bei 230° sintern und allmählich sich zersetzen.

Das Produkt zeigt vor dem Umlösen aus Eisessig Tafel'sche Reaktion in dunkelbraunroter Farbe, nach dem Umlösen jedoch keine Färbung. In dem analysenreinen Produkt liegt also zweifellos ein Di-*p*-Körper vor.

0.1766 g Substanz gaben 0.3688 g  $\text{CO}_2$ , 0.0544 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1648 g Substanz gaben bei 751 mm, 19°, 21.2  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$
C .....	56.92	56.82
H .....	3.45	3.19
N .....	14.61	14.75

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 583—616.

Der Dinitrokörper ist sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Eisessig, unlöslich in Säuren. In Kalilauge, besonders in alkoholischer, löst er sich kalt mit roter Farbe, was auf Bildung einer Pseudosäure schließen läßt, und wird durch Säuren wieder ausgeschieden.

• Verseifung und Konstitutionsermittlung. Zur Verseifung verwendete ich die bloß mit Alkohol extrahierte Substanz, die noch die Tafel-Reaktion zeigt. 3 g Substanz wurden mit  $30.1 \text{ cm}^3$  alkoholischer Kalilauge und  $59.9 \text{ cm}^3$  Alkohol unter Rückfluß gekocht. Nach 1 Stunde war kein freies Alkali mehr zugegen. In der Verseifungsflüssigkeit läßt sich keine Oxalsäure nachweisen. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde dem mit wässriger Natronlauge aufgenommenen Rückstand durch erschöpfendes Ausäthern die Basen entzogen. Schon durch das Verdampfen der alkoholischen Lösung hatte sich Oxalsäure gebildet, es waren also sehr leicht spaltbare Oxaminsäuren zugegen.

Die Basen enthalten weder Anilin noch  $\alpha$ -Naphtylamin, sie wurden mit Wasser aufgenommen und im Dampfstrom destilliert.

A. Das Destillat wurde ausgeäthert und so eine orange-gelbe Base ( $0.25 \text{ g}$ ) gewonnen, die als rohes Produkt einer orientierenden Analyse unterzogen wurde.

$0.1800 \text{ g}$  Substanz gaben  $0.3520 \text{ g CO}_2$ ,  $0.0754 \text{ g H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \text{Nitränilin}$	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{Nitronaphtylamin}$
C .....	53.38	52.15	63.81
H .....	4.69	4.38	4.29

Der Rest wurde zweimal aus heißem Wasser umgelöst und zeigte den Schmelzpunkt  $69$  bis  $70^\circ$  (*o*-Nitränilin: Schmelzpunkt  $71.5^\circ$ ). Ein Teil wurde mit Zink und Salzsäure reduziert, das Diamin der alkalisch gemachten Lösung mit Äther entzogen. Die Base gibt mit Salzsäure und Eisenchlorid eine rubinrote Färbung, läßt sich nach dem Behandeln mit Nitrit und Salzsäure nicht kuppeln.

Aus diesen Befunden erhellt, daß zweifellos *o*-Nitranilin vorliegt.

B. Der mit Wasserdämpfen nicht oder schwer flüchtige Anteil der Nitrobasen läßt sich in zwei Substanzen zerlegen, deren eine in heißem Wasser leicht, die andere nahezu unlöslich ist.

Die leicht lösliche Base krystallisiert in gelben Nadeln, zeigt nach wiederholtem Umlösen aus heißem Wasser stets den gleichen unscharfen Schmelzpunkt  $142^{\circ}$ ; ein Gemisch der Base mit reinem, bei  $147^{\circ}$  schmelzendem *p*-Nitranilin schmilzt ebenso bei  $142^{\circ}$ . Die Base gibt diazotiert mit R-Salz einen scharlachroten Farbstoff. Reduziert man sie, so erhält man ein Diamin, das bei  $100^{\circ}$  nicht schmilzt (1,2-Diaminonaphtalin, Schmelzpunkt  $95$  bis  $96^{\circ}$ ), deutlich die Reaktion mit Schwefelwasserstoff, Salzsäure und Eisenchlorid (Lauth'sches Violett) zeigt; das salzsaure Salz des Diamins gibt mit  $\text{FeCl}_3$  allein keine Grünfärbung (was beim 1,2-Diaminonaphtylamin der Fall ist),<sup>1</sup> gibt aber mit Salzsäure und Chlorkalklösung einen dunklen Niederschlag, was nur für das 1,4-Diaminonaphtalin<sup>2</sup> und das *p*-Phenylendiamin zutrifft.

Hieraus folgt zweifellos die Anwesenheit von *p*-Nitranilin.

Der in heißem Wasser schwer lösliche Teil wurde aus heißem Alkohol umgelöst und zeigt den Schmelzpunkt  $188$  bis  $190^{\circ}$ . Die Base gibt einen dunkelvioletten Azofarbstoff. Kocht man die Base mit konzentrierter wässriger Natronlauge, so tritt allmählich vollständige Lösung ein und die verdünnte, filtrierte Lösung scheidet durch Salzsäurezusatz einen hellgelben Niederschlag ab, der getrocknet bei  $164^{\circ}$  schmilzt und keine primäre Amidogruppe enthält.

Hieraus geht hervor, daß die Base 4-Nitro-1-Naphtylamin (Schmelzpunkt  $191^{\circ}$ ), der durch Kochen mit Lauge erhaltene Körper das entsprechende 4-Nitro-1-Oxynaphtalin (Schmelzpunkt  $164^{\circ}$ ) ist.

Die Spaltsäuren waren bei der geringen vorhandenen Menge nicht zu trennen; sie lassen sich durch Äther ihrer

<sup>1</sup> Das entsprechende 2-Nitro-1-Naphtylamin schmilzt bei  $144^{\circ}$ .

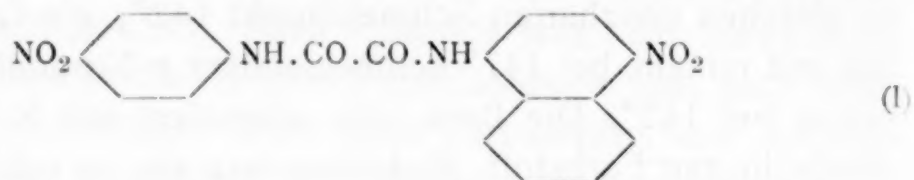
<sup>2</sup> Das entsprechende 4-Nitro-1-Naphtylamin schmilzt bei  $191^{\circ}$ .



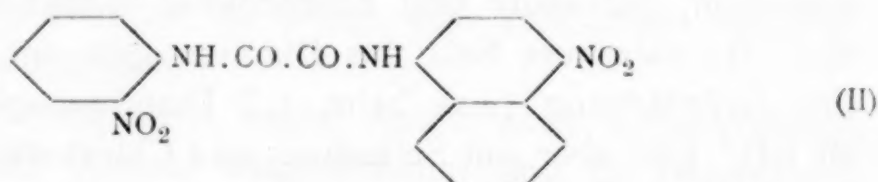
sauren Lösung in Wasser nicht oder nur spurenweise entziehen; sie wurden durch konzentriertes Alkali vollständig gespalten. Außer den primär entstandenen Basen ließen sich auch hier keine weiteren auffinden.

Für die Konstitution und Spaltbarkeit des Dinitro- $\alpha$ -Naphthylphenyloxamids läßt sich folgendes zusammenfassen:

Die analysierte, aus Eisessig umkrystallisierte Verbindung repräsentiert ein 4-Nitro- $\alpha$ -naphthyl-*p*-nitrophenyloxamid



Nebenher entsteht bei der Nitrierung ein 4-Nitro- $\alpha$ -naphthyl-*o*-nitrophenyloxamid

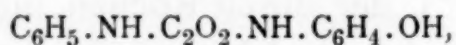


das in Eisessig leichter löslich ist und daher beim Umkrystallisieren des Nitrierungsproduktes in die Mutterlaugen übergeht. Dieser Verbindung kommt dann die Tafel-Reaktion zu, die das Gemisch vor dem Umlösen aus Eisessig gibt.

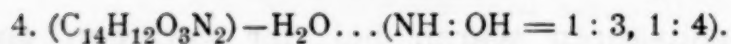
Die Verbindung I hat beide Parastellungen besetzt, gibt also keine Tafel-Reaktion.<sup>1</sup>

Bei der Verseifung tritt nur die Spaltung in Nitrooxaminsäuren und Nitroarylammin ein. Die beiden Seiten der Verbindung sind also nicht genügend differenziert. Sekundäre Reaktionen treten nicht auf.

#### *m*-Oxyoxanilid



#### Verbindung



Der Darstellung von Oxyoxanilid stellten sich sehr erhebliche Hindernisse entgegen. Die Kondensation von 1 Mol

<sup>1</sup> Vgl. Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 412.

Oxanilester mit 1 Mol *m*-Amidophenol verläuft zwischen 150 bis 160° ziemlich rasch, wobei die Reaktionsmasse sehr bald erstarrt; jedoch entsteht neben einer grün fluoreszierenden Verbindung noch ein tiefroter Farbstoff. Bei der Aufarbeitung der Schmelze durch Extraktion mit kaltem Alkohol und Umkrystallisieren des ungelösten Rückstandes aus 60prozentiger Essigsäure oder aus Alkohol erhielt ich eine schön krystallisierte, schwach rosa gefärbte Verbindung vom Schmelzpunkt 246 bis 247°, für die die Kohlenstoffzahlen stets um 1% zu hoch waren und die in verdünnter wässriger Natronlauge unlöslich war. Die Zuhilfenahme der verschiedensten Lösungsmittel führte zu keinem anderen Erfolg.

Ich versuchte nun, den entsprechenden Parakörper herzustellen, in der Meinung, es könnten dem *m*-Amidophenol irgendwelche Bestandteile anhaften, die vom Reaktionsprodukt nicht zu trennen sind. Hierbei zeigte sich die überraschende Tatsache, daß die entstandene analoge *p*-Verbindung, die schwach violett gefärbt ist, ebenso um 1% zu viel Kohlenstoff, sonst aber ebenso stimmende Zahlen ergab, sich nach dem Umlösen aus Eisessig aber in wässriger Natronlauge als unlöslich erwies (Schmelzpunkt 246 bis 250°).

Des weiteren versuchte ich die Kondensation im Kohlen säurestrom durchzuführen. Der Erfolg war nur der, daß sich weniger färbende Substanzen bildeten.

- I. 0.1914 g Substanz (*m*-Verbindung aus 60prozentiger Essigsäure) gaben 0.4667 g CO<sub>2</sub>, 0.0841 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1863 g Substanz (*m*-Verbindung, im CO<sub>2</sub>-Strom hergestellt, aus Alkohol) gaben 0.4549 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0.1740 g Substanz (*p*-Verbindung, aus Eisessig) gaben 0.4267 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O.
- IV. 0.1824 g Substanz (*m*-Verbindung, aus 60prozentiger Essigsäure) gaben bei 740 mm, 16.5° C., 18 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	Oxyoxanilid C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	4. (C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )-H <sub>2</sub> O
C ...	66.50	66.60	66.88	—	65.60	66.77
H ...	4.92	4.83	4.97	—	4.72	4.61
N ...	—	—	—	11.18	10.95	11.14

Aus den gefundenen Zahlen läßt sich nur die Formel  $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$  rechnen; sie käme einer komplexen Verbindung gleich, bestehend aus 4 Molekülen Oxyoxanilid, aus denen 1 Molekül Wasser ausgetreten ist.

Das gesuchte *m*-Oxyoxanilid entsteht, wie ich später fand, doch bei der Reaktion, allerdings in sehr geringer Menge. Extrahiert man gleich die rohe, gut zerriebene Schmelze mit verdünnter wässriger Natronlauge, so tritt allerdings sehr erhebliche Verseifung ein, indem sich in der Extraktionsflüssigkeit bedeutende Mengen wasserlöslicher Spaltsäuren, Oxalsäure und Anilin neben *m*-Amidophenol finden läßt; jedoch enthält sie auch faßbare Mengen einer durch Säuren fällbaren Substanz, die sich als das gesuchte *m*-Oxyoxanilid erweist.

Mit geringeren Verlusten verfährt man so, daß man die Reaktionsmasse aus Alkohol umkrystallisiert, die Mutterlaugen verdampft, ihren Rückstand mit wässriger Natronlauge kalt digeriert und die Flüssigkeit gleich durch ein Filter in verdünnte Salzsäure einfließen läßt. Der aus Alkohol auskrystallisierte Körper besteht dann ausschließlich aus der komplexen Verbindung, der Mutterlaugenrückstand zum größten Teil aus *m*-Oxyoxanilid, das nach dem Lösen in Natron, Fällen durch Salzsäure, Abfiltrieren, Waschen mit Wasser, schließlich durch Umkrystallisieren aus 30prozentigem Alkohol in Form von schwach pfirsichrot gefärbten Krystallblättchen erhalten wird und den Schmelzpunkt  $246^\circ$  zeigt.

I. 0.1944 g Substanz gaben 0.4629 g  $CO_2$ , 0.0834 g  $H_2O$ .

II. 0.1898 g Substanz gaben 0.4538 g  $CO_2$ , 0.0814 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$
	I.	II.	
C .....	64.94	65.21	65.60
H .....	4.80	4.80	4.72

Die Ausbeute war wohl sehr gering; ich erhielt aus je 10 g Oxanilester und 5.8 g Amidophenol nur zirka je 2 bis 3 g der gesuchten Verbindung.



Die Unterschiede im Verhalten der einfachen und der komplexen Verbindung sind sehr erheblich und es unterliegt keinem Zweifel, daß man es in beiden Fällen mit wohlcharakterisierten Verbindungen zu tun hat.

		<i>m</i> -Oxyoxanilid	Verbindung: 4. (C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )—H <sub>2</sub> O
Löslichkeit in	verdünnter wässriger Natronlauge	sehr leicht	gar nicht
	alkoholischer Natronlauge	sehr leicht	leicht
	Wasser	heiß, wenig	gar nicht
	30 prozentigem Alkohol	heiß, leicht	heiß, spurenweise
	95 prozentigem Alkohol	warm, sehr leicht	heiß, schwer
	Benzol	heiß, schwer	gar nicht
	Eisessig	kalt, leicht	kalt, sehr wenig heiß, leicht
Fällbarkeit aus der alkoholisch-alkalischen Lösung		nur durch Säuren erst nach dem Verdünnen mit Wasser	durch Wasser allein, durch Säure allein
Tafel'sche Reaktion		blutrot	violett

In kaltem Aceton sind beide Verbindungen spielend löslich.

Ich verweise auf eine Arbeit von R. Meyer und W. Sundmacher,<sup>1</sup> in der die Verfasser das *m*-Dioxyoxanilid beschrieben. Neben einem fluoreszierenden Körper, den auch ich fand (siehe oben), erhielten sie die Verbindung durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder verdünntem Eisessig mit dem Schmelzpunkte 269 bis 270°. Über die Löslichkeit in Alkalien ist nichts erwähnt; auch sie fanden den Kohlenstoff erheblich zu hoch. Es

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 2118.

fragt sich, ob hier nicht ein Analogon zu den von mir erhaltenen komplexen Körpern vorliegt.

Das *o*-Dioxyoxanilid habe ich in Händen gehabt, es ist sehr leicht in wässriger Natronlauge löslich.

Zur Annahme der Formel 4.  $(C_{14}H_{12}O_3N_2) \cdot H_2O$  bewegte mich außer der Analyse noch der Umstand, daß selbst das analysenreine, krystallographisch gemessene Präparat beim längeren Schütteln mit verdünnter wässriger Natronlauge unaufhörlich geringe Mengen *m*-Oxyoxanilid abgibt. Es kann das nur auf der allmählichen Hydrolyse der anhydridartigen Verbindung beruhen.

Einen weiteren Anhaltspunkt liefert die Acetylierung. Durch halbstündiges Kochen der komplexen Verbindung mit Essigsäureanhydrid, Verjagen des Anhydrids durch absoluten Alkohol wurde ein Körper erhalten, der bei 176 bis 178° schmilzt, in wässriger Natronlauge unlöslich ist und, aus Alkohol umkrystallisiert, folgendes Analysenergebnis lieferte:

0.1906 g Substanz gaben 0.4562 g  $CO_2$ , 0.0805 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für		
		$C_{16}H_{14}O_4N_2$ (I)	$C_{62}H_{52}O_{14}N_8$ (II)	$C_{64}H_{54}O_{15}N_8$ (III)
C ....	65.28	64.40	65.70	65.37
H ....	4.73	4.73	4.63	4.66

Hieraus läßt sich ersehen, daß keineswegs ein Acetyl-*m*-oxyoxanilid (I) vorliegen kann, während die Zahlen für die Formel II, Triacetylverbindung, die am wahrscheinlichsten ist, gut brauchbar sind.

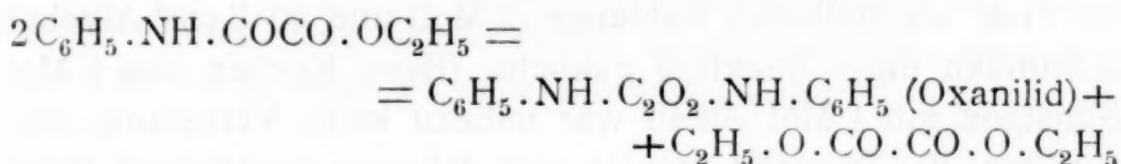
In scheinbarem Widerspruch hierzu steht das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Beckmannschen Siedepunktmethode in Eisessig ausgeführt wurde und das einfache Molekulargewicht ergab.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{12}O_3N_2$	
256	230, 249

Es ist jedoch sehr leicht möglich, daß die Verbindung in heißem Eisessig dissoziiert ist, da auch das mittlere Molekulargewicht aus den möglichen Ionen nahe bei 250 liegt.

Das Komplexum bildet sich aus der einfachen Verbindung nicht durch Erhitzen, da eine Probe des *m*-Oxyoxanilids, zum Schmelzen erhitzt, wie zuvor leicht löslich in wässriger Natronlauge bleibt.

Die Bildung der komplexen Verbindung kann sich nur in der Reaktionsmasse selbst vollziehen, in der auch bei niedriger Temperatur (150°) die Reaktion



eintreten kann, die sich nach den Angaben in der Literatur beim Kochen des Oxanilesters für sich vollzieht.

Die Verbindung würde dann einen anhydridartigen Körper, bestehend aus 3 Molekülen *m*-Oxyoxanilid und 1 Molekül Oxanilid darstellen.

Inwiefern diese Annahme gerechtfertigt ist und auf welche Art die 4 Moleküle verkettet sind, läßt sich vorderhand nicht ermitteln.

Daß in der Verbindung 4.  $(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2) - \text{H}_2\text{O}$  ein vollständig homogener Körper vorliegt, zeigen die optisch-krystallographischen Daten, die ich unter der Leitung von Herrn Prof. Becke ermittelt habe.

Die Krystalle repräsentieren rechteckige Tafeln, die zwischen gekreuzten Nicols keine Auslöschung zeigen. Im konvergenten Lichte überzeugt man sich, daß die Platten zweiaxig sind und die eine der optischen Achsen fast genau normal zur Tafelfläche steht. Die Ebene der optischen Achsen geht parallel zur längeren Rechteckseite. In der Diagonalstellung zeigt sich keine merkliche Krümmung des Achsenbalkens; es muß also der wahre Winkel der optischen Achsen nahezu 90° betragen. Eine deutliche Dispersion ist nicht zu erkennen.

Diese Beobachtungen führen zu folgender Deutung: Krystallsystem monoklin; Ebene der optischen Achsen parallel



der Symmetrieebene; die Fläche, nach der die Krystalle tafelförmig sind, kann gedeutet werden als Querfläche 100; die kürzere Rechteckkante entspricht der *b*-Achse, die längere der *c*-Achse; an einem Pulverpräparat konnte man sich überzeugen, daß ein auf die Kante gestelltes Täfelchen eine Auslöschungsschiefe von zirka  $45^\circ$  erkennen ließ, was mit der Beobachtung über die Größe des Achsenwinkels übereinstimmt.

Verseifung des *m*-Oxyoxanilids und der Verbindung 4. ( $C_{14}H_{12}O_3N_2$ )— $H_2O$ . 2 g (1 Mol) *m*-Oxyoxanilid wurden mit  $29.7\text{ cm}^3$  alkoholischer Kalilauge (2 Mol) und  $30.3\text{ cm}^3$  Alkohol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. (Beim Kochen von 1 Mol Substanz mit 1 Mol Alkali war nahezu keine Verseifung eingetreten, das Phenolat erweist sich daher als beständig.) Beim Abkühlen hatte sich eine krystallisierte, in Wasser leicht lösliche Verbindung abgeschieden, die sich als oxanilsaures Kali erwies (Zerlegung des Salzes, Abscheiden der Säure, die den Schmelzpunkt der Oxanilsäure,  $149^\circ$ , zeigt und beim Kochen mit konzentriertem Alkali in Anilin und Oxalsäure zerfällt). Die von den Krystallen abfiltrierte Lösung gab beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag, der einen kleinen Teil unverseifter Substanz darstellte. Oxalsäure ließ sich nirgends nachweisen. Die mit Wasser noch weiter verdünnte Lösung wurde durch Ausäthern unter Zusatz von Säure, dann von Soda in Spaltsäuren und Spaltbasen geschieden.

Das erhaltene Gemisch von Spaltsäuren war frei von *m*-Amidophenol und wurde sofort mit konzentrierter Natronlauge im Dampfstrom gekocht.

Im Destillat war reichlich Anilin nachweisbar; die rückständige Lösung wurde heiß mit Kohlensäure gesättigt, hernach mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ reichliche Mengen *m*-Amidophenol, das nach zweimaligem Umlösen aus heißem Toluol den richtigen Schmelzpunkt ( $121$  bis  $122^\circ$ ) zeigte. Nunmehr war auch Oxalsäure nachweisbar.

Somit ist sowohl *m*-Oxyoxanilsäure als Oxanilsäure entstanden.

Die Basen wurden ebenfalls im Dampfstrom getrennt und sowohl Anilin als *m*-Amidophenol nachgewiesen.

Somit spaltet das *m*-Oxyoxanilid doppelseitig in beide möglichen Oxaminsäuren und Basen. Sekundäre Spaltreaktionen treten nicht ein.

Eine Totalverseifung der komplexen Verbindung mit konzentrierter Natronlauge ergab als einzige Spaltprodukte: Anilin, *m*-Amidophenol und Oxalsäure.

Eine partielle Verseifung durch Kochen von 1 Mol Substanz mit 8 Mol Kali in der gewohnten Verdünnung lieferte neben etwas *m*-Oxyoxanilid dieselben Spaltprodukte wie das einfache Phenol. Das hier ebenfalls auskrystallisierte oxanilsaure Kali wurde noch ins Silbersalz übergeführt.

0.1904 g Silbersalz (aus heißem Wasser umgelöst und bei 105° getrocknet) gaben 0.0752 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für oxanilsaures Silber
Ag .....	39.50	39.68

Small paper the in-Office and in the  
the Examination and the in-Office  
the in-Office and the in-Office

The in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office

The in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office

The in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office

The in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office

The in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office

The in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office

The in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office  
the in-Office and the in-Office



## Über eine Graphitbildung

von

Prof. Dr. **Wilhelm Heinisch.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1911.)

Es soll im folgenden von einer Graphitbildung gesprochen werden, die sich fortwährend in manchen Bodenarten abspielt, die also ohne besonderen äußeren Druck und ohne besondere Temperaturerhöhung vor sich geht.

Anlaß und Beweis für diesen den bisherigen Anschauungen über Entstehung von Graphit völlig widersprechenden Erklärungsversuch boten ganz eigentümliche, sporadische Graphitfunde auf ziemlich weit voneinander entlegenen Lokalitäten Südsüdostböhmens, nahe der niederösterreichischen Grenze. Doch ehe von diesen interessanten Vorkommnissen graphitischen Kohlenstoffs die einzig möglichen Entstehungsursachen abgeleitet werden können, erscheint es unerläßlich, wenigstens in gedrängter Kürze den gegenwärtigen Stand der Ansichten über die Bildung von Graphit in Betracht zu ziehen.

Nach der wohl am meisten verbreiteten Ansicht setzt die Entstehung von Graphit besonders hohe Temperaturen voraus. Dafür spricht die Bildung von Graphit im Hochofen, ferner die bereits 1849 von Depretz<sup>1</sup> erkannte Umwandlung von Kohle in Graphit durch einen sehr starken elektrischen Flammenbogen und vor allem die Herstellung des künstlichen Graphits. Darüber macht nun Acheson in dem amerikanischen Patente, das ihm für die im elektrischen Ofen aus kohlehaltigem Material bewerkstelligte Graphitdarstellung erteilt wurde, die sehr

---

<sup>1</sup> Depretz, C. R., 29, 709 (1849).

bemerkenswerte Äußerung, daß die Bildung des Graphits mehr die Natur einer Dissoziation des Kohlenstoffs von seiner Verbindung mit anderen Stoffen sei als die Umwandlung gewöhnlichen Kohlenstoffs zu Graphit.

Borchers<sup>1</sup> ermittelte die Tatsache, daß Zumischung von Eisenoxyd oder Tonerde zu Kohle diese im elektrischen Ofen viel schneller zu graphitieren erlaubt, als wenn solche Zusätze weggelassen werden. Mit anderen Worten: Es ist eine viel geringere Wärmeenergie für die Erreichung der Graphitbildung erforderlich bei Anwesenheit von katalytisch wirksamen Zusätzen. H. Ditz<sup>2</sup> bespricht die wichtige Rolle, welche solchen Mineralbestandteilen als Katalysatoren bei der Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Graphit zugeschrieben werden muß, und sucht so durch die Annahme einer intermediären Bildung von Carbiden und deren Dissoziation bei Einwirkung von Kohlenoxyden die Entstehung von Graphit zu erklären.

Auch der Druck (bei gleichzeitiger Erhitzung) wird von vielen als wichtiges Agens angesehen für die Bildung von Graphit. Diesbezüglich sei nur auf folgende, durchaus nicht mehr streng pyrogene Graphitbildungen hingewiesen.

Nach Frank<sup>3</sup> erhält man beim Leiten von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd über auf 250° erhitztes Calciumcarbid Kohlenstoffausscheidung; sobald man aber höher und unter Druck erhitzt, Graphit.

T. J. Bergmann<sup>4</sup> erhitzt Acetylen in einem geschlossenen Apparat mit Wasserstoffsuperoxydlösung auf etwa 150° und etwa 5 Atmosphären Druck, um künstlichen Graphit darzustellen.

Dabei ist das besonders auffallend, wie hier durch den mitwirkenden Druck sich schon die verhältnismäßig niedrige Temperatur von 150° für die Ausscheidung des Kohlenstoffs im graphitischen Zustande als genügend erweist.

---

<sup>1</sup> H. Ditz, Chem. Zeitung 1904, p. 167 bis 171.

<sup>2</sup> H. Ditz, ebenda.

<sup>3</sup> Frank, D. R. P. 112416, Chem. Ztg., 24, 611 (1900).

<sup>4</sup> T. J. Bergmann, Chem. Z. Bl., 1898, 1, 1182; Patentbl. 19, 270, D. R. P. 96427, 9, V. 1898; Zeitschr. Acetylen, 1898, 101.

Erdmann<sup>1</sup> erinnert daran, daß er bei der Erhitzung von Dioxynaphthalinen mit Ammoniak auf 150 bis 180°, dann auf 180 bis 250° an dem Kupferringe seines Autoklavs eine deutliche Graphitausscheidung beobachten konnte. Diese Graphitbildung blieb für Erdmann so lange ein Rätsel, bis er in einer späteren Untersuchung auf die katalytische Wirkung, welche dem Kupfer dabei zukommt, aufmerksam wurde. In dieser mit P. Köthner unternommenen Arbeit weist er darauf hin, daß trotz der erst bei 780° liegenden Zersetzungstemperatur des Acetylens es schon bei 400° gelingt, den Zerfall des Gases zu bewirken, und zwar unter Graphitausscheidung, wenn man es bei dieser Temperatur über metallisches Kupfer leitet.

So findet nun auch ihre Erklärung die schon seit 1869 bekannte Reaktion Gruner's,<sup>2</sup> der beim Leiten von Kohlenoxyd über auf 300 bis 400° erhitztes Eisenerz Graphit erhielt.

Was jedoch an dieser Reaktion besonders auffallend erscheint, ist der Umstand, daß durch Katalyse schon ohne Druck die Graphitbildung bereits bei einer Temperatur einsetzt, die unvergleichlich niedriger ist als jene für pyrogene Prozesse geltenden Temperaturen (z. B. im Hochofen), welche man gewöhnlich zur Graphitausscheidung als unumgänglich nötig erachtet.

Auf dem Versuche Gruner's basierte später Weinschenk<sup>3</sup> seine Hypothese über die Bildung der bayrisch-böhmischen Graphitlagerstätten. Darnach sind dieselben am wahrscheinlichsten zurückzuführen auf gasförmige Exhalationen »von nicht allzu hoher Temperatur«, welche »vermutlich aus dem dort anstehenden Granitmassiv ausgegangen sind«. Um dem Einwand wirksam zu begegnen, wieso dabei so wasserhaltige Begleitmineralien wie Kaolin, Nontronit etc. als gleichzeitige Bildungen intakt bleiben konnten, hätte sich aber Weinschenk zu einer noch viel niedrigeren Temperatur verstehen müssen, als sie der Gruner'sche Versuch

---

<sup>1</sup> Erdmann u. P. Köthner, Zeitschr. f. anorg. Chem., 18, 48 (1898).

<sup>2</sup> Gruner, C. R., 73, 28.

<sup>3</sup> Weinschenk, Abhandlungen d. Ak. d. Wiss., II. Kl., XIX. Bd., II. Abt., München 1897.



voraussetzt. Denn die doch nur langsam erkaltenden, ungeheuer großen Granitmassen hätten sicherlich einen ganz anderen Wärmeeffekt auf diese wasserhaltigen Mineralien ausüben müssen, als wenn Proben derselben im Laboratorium einige Stunden lang auf 300 bis 400° erhitzt werden.

Bereits 1884 haben R. Beck und W. Luzi<sup>1</sup> an einem sächsischen Granitvorkommen den Beweis der Entstehung aus kohligen Substanzen erbracht, indem sie zeigten, daß durch die Einwirkung eruptiver Massen auf bituminöse Tonschiefer die kohligen Bestandteile derselben im Kontaktbereiche eine Umwandlung in Graphit erfahren haben.

F. Kretschmer<sup>2</sup> tritt mit größter Entschiedenheit für den organogenen Ursprung der Graphitlagerstätten ein. Nach ihm wurde aus den Steinkohlen durch fortschreitende Verkohlung Anthracit und aus diesem unter den durch lange Zeiträume wirkenden Druckkräften schließlich Graphit.

Ein wesentlich anderes Bild als z. B. die für eruptiven Ursprungs gehaltenen<sup>3</sup> gangförmigen Lagerstätten krystallisierten Ceylongraphits bieten die einen ausgesprochen sedimentären Charakter besitzenden dichten Graphitlagerstätten Steiermarks. Es ist das Verdienst E. Donath's, nachgewiesen zu haben, daß manche obersteierische Graphite eine ganz deutliche Anthracitreaktion geben, »was auf die Gegenwart von noch unverändertem Anthracit als Bildungszwischenglied hinweist«. E. Donath<sup>4</sup> zeigt auch, daß die Asche der steierischen Graphite sich in ihrer chemischen Beschaffenheit der Steinkohlenasche nähert, und macht darauf aufmerksam, daß fast alle natürlichen Graphite eine ganz deutliche, mitunter starke Reaktion auf Stickstoff geben, der ihren pflanzlichen Ursprung andeutet.

Je nach der Beschaffenheit der verschiedenen Graphitvorkommnisse, je nach der Art der sie begleitenden Gesteine

<sup>1</sup> R. Beck und W. Luzi, Ber. 24, 1884.

<sup>2</sup> F. Kretschmer, Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1902, p. 458 bis 473.

<sup>3</sup> Walther, Zeitschr. d. geolog. Ges., 41, 360 (1889).

<sup>4</sup> E. Donath, Der Graphit, 1905, p. 163.

haben sich so die verschiedenartigsten Erklärungsversuche über Graphitbildung ergeben. Weinschenk's Hypothese hat vielfach Widerlegung erfahren, so vor allem von Kretschmer, dann von V. Novarese<sup>1</sup> und in bezug auf die bayrisch-böhmischen Graphite in jüngster Zeit auch von O. Stutzer.<sup>2</sup> Bezüglich der letzteren Graphitvorkommnisse tritt J. Breitschopf,<sup>3</sup> indem er sie von bergmännischem Standpunkte als echte Gangvorkommnisse erklärt, zwar noch für die Weinschenk'sche Theorie ein, sieht sich aber gezwungen, eine nachträgliche Graphitveränderung, respektive Umgestaltung durch Wirkungen des mit fremden Mineralsubstanzen beladenen Wassers anzunehmen. Und Stutzer kommt in seiner Kritik der Weinschenk'schen Hypothese zu folgendem Schlusse: »Die Entstehung des Graphites des bayrisch-böhmischen Grenzgebirges ist durch diese Ablehnung der Weinschenk'schen Ansicht natürlich keineswegs geklärt. Müßte man sich zur Zeit eine bestimmte Ansicht bilden, so würden wir uns selbst der alten Anschauung zuwenden, nach der die Graphitlagerstätten umgewandelte organische Sedimente sind. Der Graphitschiefer wie der Graphitgneis dieser Gegend wären dann ebenso wie der sie begleitende Kalkstein in seiner Hauptmasse sedimentärer Entstehung«. Wenn Stutzer dann am Ende seiner Auseinandersetzung der charakteristischen Gangtrümmer im Gneis Erwähnung tut und ihre Struktur »durch ein Wandern des Kohlenstoffes wie beim Retortengraphit« in nicht ganz konsequenter Weise zu deuten sich gezwungen sieht, so wird dadurch der Chemiker unwillkürlich an die Eigenschaften des kolloidalen Graphits erinnert, der bekanntlich von Acheson<sup>4</sup> aus Graphit zuerst dargestellt wurde mittels einer dreiprozentigen Tanninlösung, dann auch mit wässerigen Strohextrakten.

Wenn schon für ein und dasselbe Graphitvorkommnis solche Widersprüche in den größtenteils mehr auf geologischen, mineralogischen und petrographischen Untersuchungen fußen-

<sup>1</sup> V. Novarese, Neues Jahrb. f. Mineral. u. Geol., 1906, 1, 329.

<sup>2</sup> O. Stutzer, Zeitschr. f. prakt. Geologie, 1910, 10.

<sup>3</sup> J. Breitschopf, Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1910.

<sup>4</sup> F. Werner, Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Kolloide, 7, 165 (1910).

den Erklärungsversuchen sich ergeben, so sind letztere entweder mangelhaft, weil der Chemismus der Vorgänge in der Natur noch zu wenig erforscht ist oder weil die für manche der bisherigen Ansichten aufgestellten Prämissen einfach unrichtig sind. Verdienen auch die auf Laboratoriumsexperimente sich stützenden Hypothesen ganz gewiß fast immer den Vorzug, so bleibt, sobald die beim kleinen Versuch gemachten Erfahrungen auf die in der Natur sich abspielenden Vorgänge übertragen werden, doch jedesmal dann noch der große Zweifel offen, ob auch dieselben Bedingungen für die Verhältnisse im großen zutreffen, für die aus unzähligen kleinen Ursachen sich zusammenfügenden Dauerreaktionen, die wir gewöhnlich überall da beobachten können, wo die Natur mit den allereinfachsten Mitteln ihre staunenswerten Wirkungen erzielt.

Erscheinen uns nach dem Dargelegten unsere Kenntnisse über die Bildung des natürlichen Graphits noch vielfach unklar, so können wir auf einem zweifachen Wege dem Ziele näher kommen: entweder durch neue Experimente oder durch neue Funde.

Wäre es uns möglich, eine Graphitbildung festzustellen, die in ihrer Existenz schon an sich den Beweis verkörpern würde, daß sie nur durch einen fortschreitenden Verkohlungsprozeß hervorgegangen sein kann, und würde es nach unseren heutigen Kenntnissen nur eine Art der Erklärung geben für den vorliegenden Umwandlungsprozeß, so müßte dieselbe auch eine neue, fördernde Einsicht in die Entstehung der Graphitmodifikation des Kohlenstoffs überhaupt gewinnen lassen.

Inwieweit mir nun dieser Nachweis gelungen ist, möge im folgenden erläutert werden.

An der Grenze von Südböhmen und Niederösterreich, noch im Bereiche des Waldviertelgranitgebietes mit seinen Torfmooren und Tonlagerstätten, die zur Bereitung von Bauziegeln und billigster Töpferware benutzt werden, findet man, wie z. B. bei Neubistritz, auf den Äckern hie und da harte, dunkelgraue, mit einer graphitartigen Masse in bezug auf Strichfarbe große Ähnlichkeit aufweisende Stücke von mattschwarzer, sandiger Bruchfläche. Man nennt dieselben dort »Ackerkreide«. Bei genauerer Beobachtung läßt sich unschwer erkennen, daß



diese »Ackerkreide« aus Resten von Ziegelsteinen und Tongefäßen entstanden sein muß. Denn bisweilen trifft man auch auf solche Stücke, die noch deutlich die Form des Gefäßes erraten lassen, von dem sie stammen. Ja manche dieser Reste zeigen an der Bruchfläche sogar einen Übergang von der Farbe des gewöhnlichen gebrannten Tons zu der Farbe der Ackerkreide, also den Beginn der Bildung von graphitischem Kohlenstoff. Manche Stücke färben noch sehr wenig ab, meist trifft man jedoch auf weniger harte »Ackerkreide«, welche in ihrer Struktur die größte Ähnlichkeit zeigt mit Stücken von Bauziegeln, abgesehen von der Farbe, welche bei den verschiedenen Funden einen Übergang zeigt von Tiefbraun bis zum Schwarzgrau und zum Tiefschwarz der feuchten Stücke.

Hiebei muß besonders bemerkt werden, daß in der ganzen Gegend sich weder Graphit noch graphithaltiger Ton findet und daß Gefäße mit Graphitzusatz dort überall ganz unbekannt sind. Graphittiegel und Graphitziegel werden bekanntlich immer aus feuerfestem Ton hergestellt, haben dementsprechende, ganz charakteristische, nicht zu verkennende Merkmale, während die sogenannte »Ackerkreide« noch alle Kennzeichen der in dieser Gegend aus Lehm erzeugten billigsten Töpfertonwaren und Bauziegel ganz unverkennbar aufweist und so z. B. die aus dem Lehm stammenden Verunreinigungen noch sehr deutlich erkennen läßt. Die leichte Brüchigkeit der Stücke, das grobbrüchige Korn der Bruchfläche, die auffallende Ähnlichkeit der Form dieser Tonscherben mit den auf der Drehscheibe hergestellten Tongefäßen, deren Verwendung man in den dortigen bäuerlichen Haushaltungen ganz allgemein beobachten kann, benehmen sehr bald jeden Zweifel über die Herkunft der »Ackerkreide«. Nimmt man dazu noch die Funde solcher Tonscherben, bei denen bereits durch und durch die Umwandlung in Ackerkreide erfolgt ist, die aber noch die Reste jener Glasur zeigen, wie sie für die allerbilligsten Töpferwaren dieser Gegend gebräuchlich ist, so wird wohl niemand mehr auch nur den entferntesten Vergleich mit Graphittiegeln zulassen können. Wenn man dann in dem Ackerboden auch noch solche Tonscherben findet, die auf der Bruchfläche das Vordringen humöser Substanzen erst bis zu einer gewissen Tiefe

zeigen, während andere Stücke schon eine solche, jedoch viel dunkelbraunere Zone aufweisen und dann wieder manche, jedenfalls noch ältere Stücke, schon eine durch und durch schwarzbraune Bruchfläche unter einer bleihaltigen Glasur besitzen, dann besonders sehen wir jeden Einwand mit Sicherheit ausgeschlossen. Der bloße Augenschein läßt sofort erkennen, daß es sich hier um eine Graphitbildung handelt, die noch fortwährend vor sich geht und in den Resten gebrannten eisenhaltigen Bauziegeltons ihre offenliegenden, mit dem Ackerboden verknüpften Entstehungsbedingungen aufweist.

Unwillkürlich fragt man sich nach dem Alter dieser Ackerkreidefundstücke. Speziell die aus dieser Gegend stammenden können aus folgenden Gründen höchstens einige Jahrhunderte alt sein: Nach einer daselbst allgemein verbreiteten Tradition wurde das alte Bistritz in den Hussitenkriegen zerstört und nachher gründeten sich die Flüchtlinge 2 km nordwestwärts eine für die Verteidigung besser geeignete Stätte in dem jetzt noch bestehenden Neubistritz, wo die Waldungen urbar gemacht und in die Felder verwandelt wurden, auf denen man heute die »Ackerkreide« findet. Zudem läßt die so auffallende Ähnlichkeit der Form dieser Töpfergeschirrfragmente mit den heute noch gebräuchlichen Tongefäßen und die an einzelnen Fundstücken noch erhaltene gegen die Einflüsse der Atmosphärien jedenfalls nur sehr wenig beständige, einfachste Glasur darauf schließen, daß die Zeit für die Bildung der »Ackerkreide« vielleicht nur auf viele Jahrzehnte, aber schwerlich auf mehrere Jahrhunderte abzuschätzen ist. Darauf weist auch hin ihre nicht sehr schwer brüchige Konsistenz und die dadurch bedingte, nicht gar zu lange wahren könnende Beständigkeit bei der häufigen Bearbeitung des Bodens, den Einflüssen von Wasser, Winterfrost etc.

Schon der ausgesprochene Graphitglanz, welchen die Reibfläche solcher bei aufmerksamem Suchen auffindbarer Stücke zeigt, machte mich schon vor vielen Jahren auf diese »Ackerkreide« aufmerksam und, je mehr solcher Funde ich mit der Zeit in Augenschein nehmen konnte, desto mehr kam ich zur Überzeugung, daß man es hier mit einer höchst interessanten Bildung von Graphit zu tun haben müsse, die in

dessen Entstehung uns Licht bringen könnte. Als dann diese Ansicht auch Zustimmung fand seitens der Fachkollegen und Mineralogen, welchen diese Funde demonstriert wurden — denn nur der Beweis ad oculos wirkt hier zunächst überführend — beschloß ich, zur Erbringung eines objektiven Nachweises und zur Begegnung aller eventuellen Zweifel auch noch experimentell festzustellen, daß man in der »Ackerkreide« es wirklich mit einem Graphitvorkommen zu tun habe.

#### **Darstellung von Graphitsäure aus »Ackerkreide«.**

Es wurden mehrere Stücke »Ackerkreide« fein zerrieben und längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure erwärmt; dann wurde verdünnt, filtriert, gewaschen, mehrere Tage mit Flußsäure behandelt und am Wasserbade zur Trockne gebracht. Dieser Vorgang wurde wiederholt und so gelang es, von 13·75 g lufttrockener Ackerkreide 3·75 g eines schwarzen Pulvers zu gewinnen, das wohl noch einen ganz erheblichen Glührückstand zeigte, sich aber schon gut zur Darstellung von Graphitsäure eignete. Als das schwarze Pulver in der Porzellanschale zerrieben wurde, färbte es dieselbe genau so mit dem charakteristischen blaugrauen Graphitglanze an, als wenn man feinen Blättergraphit darin zerrieben hätte. Es wurden 0·75 g der gereinigten pulverisierten Ackerkreide nach Staudenmeier (Ber. 31, 1481) in folgender Weise auf Graphitsäure weiterverarbeitet:

30 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure und 20 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salpetersäure wurden, gemischt und gekühlt, in einer Porzellanschale mit dem schwarzen Pulver zusammengebracht und hierauf wurden 13·3 g gepulvertes Kaliumchlorat in sehr kleinen Anteilen während einer Stunde unter beständigem Rühren eingetragen. Der Schaleninhalt nahm bald eine laubgrüne Färbung an und wurde noch einen Tag stehen gelassen. Eine kleine, davon entnommene Probe wurde durch viel Wasser gelb. Es wurde nun in Wasser gegossen und durch wiederholte Dekantation gewaschen. Der so erhaltene bräunlichgelbe Rückstand nahm durch Wasserstoffsuperoxyd oder durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure eine hellgelbe Färbung an. Im Wasserbadtrockenschrank ging die gelbe Färbung über



in Dunkelbraun. Derselbe Farbumschlag zeigte sich auch bei einer einige Wochen am Tageslicht unter Wasser stehen gelassenen Probe. Beim Behandeln der braun gewordenen Substanz mit konzentrierter Salpetersäure und noch rascher beim weiteren Zusatz von etwas chlorsaurem Kalium trat wieder Grünfärbung ein und diese ging durch Wasser wieder über in Gelb, kurz, ganz das für die Graphitsäure charakteristische Verhalten! Da dasselbe beweisender ist, als es eine Elementaranalyse sein könnte, so wurde von einer solchen abgesehen; denn bekanntlich ist man noch zu keiner einheitlichen Anschauung über die empirische Formel der Graphitsäure gekommen.

Wie konnte nun der Graphit in dem fein porösen, gebrannten Ton seine Entstehung genommen haben?

Meiner Ansicht nach haben wir es hier mit einer jener Dauerwirkungen zu tun, welchen wir in der Natur so häufig begegnen und wie sie ja auch für das Verständnis der geologischen Epochen bewirkt habenden Naturerscheinungen von größter Bedeutung geworden sind.

Als Beispiel dafür diene uns nur die Zersetzung mancher Silikate unter dem Einflusse des Wassers und der Atmosphärien. Während im Freien im Laufe der Zeiten diese Prozesse mit anscheinender Leichtigkeit sich vollziehen, gelingt es uns im Laboratorium durchaus nicht, selbst bei Anwendung sehr hoher Druckkräfte, eine Zerlegung derselben Silikate durch Wasser herbeizuführen, beziehungsweise ihre Umwandlungsprodukte durch dieselben Agenzien, welche wir als die wirksamen vermuten, darzustellen. Erfolgreicher waren wir schon bei der Herstellung des künstlichen Graphits und daher dürfen wir wohl mit Recht annehmen, daß sich der natürliche Graphit unter ganz besonders einfachen Bedingungen gebildet habe.

Wir haben bereits gesehen, welche große Bedeutung den Katalysatoren bei der Graphiterzeugung zukommt, wo man ihnen geradezu die Bezeichnung von »Graphitbildnern« beigelegt hat. Wir konnten verfolgen, wie durch ihre Mitwirkung die Ausscheidung von graphitischem Kohlenstoff schon bei 150° C. erfolgen kann, wenn noch die Wirkung eines bloß

5 Atmosphären betragenden Druckes hinzukommt, und es ist naheliegend, daß die so erreichten Grenzen für Temperatur und Druck sich noch erniedrigen müssen für die im stetig labilen Zustande einer fortschreitenden Zersetzung sich befindlichen, höchst kohlenstoffreichen Zwischenprodukte der Bildung von »Ackerkreide-Graphit«.

Die Summe der für die Bildung eines bestimmten Endproduktes in Betracht kommenden Energiemengen muß immer dieselbe sein, ob nun die Dauer des Prozesses eine kurze ist, wie z. B. bei der Gewinnung von Graphit aus Kohlenoxyd nach Gruner, oder aber ob bei Verbindungen von gleich großer Zersetzbarkeit die Dauer des Prozesses in einer Unzahl so kleiner Phasen sich abwickelt, daß wir die Wärmetönungen dann gar nicht mehr wahrnehmen können, wie z. B. bei der Entstehung der »Ackerkreide«. Die chemischen und physikalischen Vorgänge, welche die Graphitbildung in der »Ackerkreide« herbeiführten und die sich offenbar über eine große Anzahl von Jahren erstrecken, werden sich kaum an ein und demselben Stück verfolgen lassen. Wir hoffen jedoch, sie an Funden offenbar verschiedenen Alters studieren zu können, und möchten einstweilen nur unsere Vorstellung darüber zum Ausdruck bringen, wie diese Graphitbildung erklärt werden könne.

Der Einfachheit halber sei für diese Betrachtung ein an der Oberfläche des Ackerbodens liegendes oder halb darin steckendes Stück leichtgebrannten, eisenhaltigen Tons gewählt; dasselbe wird einerseits fortwährend gelöste Humussubstanzen aufsaugen, andererseits das Lösungsmittel, das Wasser, immer wieder abdunsten, so daß eine Anreicherung an organischer Substanz die nächste Folge ist. Gleichzeitig aber wird an der Oberfläche und in den feinsten Poren des Tonscherbens Sauerstoff absorbiert und aktiviert. Ob mit oder ohne intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, kann dahingestellt bleiben. Jedenfalls wird Wasserstoff der organischen Humussubstanzen wegoxydiert. Diese oxydablen Substanzen müssen dagegen eine Reduktionswirkung ausüben, welche z. B. auf die katalytisch wirkenden Ferriverbindungen nicht ohne Einfluß bleiben kann. Durch deren fortwährende Reduktion und Wieder-

oxydation, welche im innigsten Kontakte mit den organischen Verbindungen stattfindet, wird ein Abbau derselben bis nahe auf den Kohlenstoff endlich erfolgen müssen. Dieses Element wird endlich beim Zerfall des Moleküls im Entstehungszustande in dem fein porösen Material ganz gleichzeitig auch noch den physikalisch wirksamen, molekularen Anziehungskräften unterworfen sein, die, wie z. B. von den Adhäsions- (Kapillaritäts-) und Kohäsionserscheinungen ja bekannt ist, in der Natur Wirkungen hervorzubringen vermögen, welche wir auch selbst mit unseren stärksten Druckkräften nicht zu erreichen imstande sind. Und so ist der Fall wohl ganz gut möglich, daß bei gegebenen, zutreffenden Bedingungen die Resultierende aus den in ganz demselben Zeitmomente wirkenden, atomistischen und molekularen Anziehungskräften denjenigen Wert erreichen kann, wo sich dann jene, vermutlich zyklische (E. Donath, »Der Graphit«, p. 29) Lagerung der Atome zu Molekülen ergibt, durch deren gesetzmäßige Anordnung graphitischer Kohlenstoff hervorgeht.

Wenn in der »Ackerkreide« also solche Aktivitätsphasen vorherrschen, die ein in demselben Sinne verlaufendes und zu größter Intensität sich steigerndes Zusammenwirken der in der Molekularwelt wirksamen physikalischen und chemischen Anziehungskräfte zur Folge haben, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß dann eine Ausscheidung von Kohlenstoff in graphitischem Zustande durch Katalyse aus den zerfallenden Molekülen bereits an Kohlenstoff überreicher Verbindungen zustande kommen kann.

Also nicht etwa eine Umwandlung von bereits gebildetem, amorphem Kohlenstoff in graphitischen Kohlenstoff, die wir ja bekanntlich bisher noch niemals ohne Insspieltretenlassen besonders hoher Energien verwirklichen konnten, schwebt uns zunächst vor, sondern die durch die Experimente von Gruner, Erdmann und Frank bewiesene Tatsache, daß unter Mitwirkung geeigneter Kontaksubstanzen aus organischen Verbindungen sich ausscheidende Kohlenstoffatome im Momente ihres Freiwerdens zu Molekülen graphitischen Kohlenstoffs zusammentreten können. Dabei tritt ein viel geringerer Energieverbrauch ein als bei den pyrogenen Graphitbildungen, wo



hauptsächlich amorpher, nicht aktiver Kohlenstoff in den stabilen graphitischen Zustand umzuwandeln ist.

Damit wären wir auf dem Boden längst bekannter Tatsachen. Schon Staudenmeier weist darauf hin, »daß beim freien Kohlenstoff« ganz besonders die Tendenz der Kohlenstoffatome, je nach Temperatur und »sonstigen Bedingungen« sich zu verschiedenen Komplexen zu vereinigen, zum Ausdruck kommt (Ch. Z. Bl. 1900, II, 542).

Auch die Wirkung des aktivierten Sauerstoffs, die besonders in der Graphitbildung nach T. J. Bergmann uns sehr wertvolles experimentelles Material liefert für die Begründung unseres Erklärungsversuches, ist aus in der Natur sich abspielenden Prozessen schon lange bekannt. Es sei nur erinnert an die Bildung von Mauersalpeter und auch daran, daß den Bakterien bei der langsamen Verkohlung zellulosehaltiger Substanzen ein bedeutender Einfluß zugeschrieben wird. Nur weiß man noch nicht, bis zu welchen Grenzen sich dieser Einfluß erstreckt, bis zu welchem Grade des Verkohlungsprozesses die Bakterien verantwortlich zu machen sind. Inwiefern ihre Beteiligung bei der Bildung immer kohlenstoffreicherer Verbindungen in der »Ackerkreide« von Belang ist, ob sie sich eventuell bis zu jener letzten Phase erstreckt, wo die höchst kohlenstoffreichen Verbindungen unter den geeigneten Bedingungen unter Ausscheidung von graphitischem Kohlenstoff zerfallen, dies festzustellen, ist Aufgabe des Experimentes, ist jedoch für die Entscheidung unserer Hauptfrage erst in zweiter Linie von Bedeutung.

Schließlich wäre wohl auch noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß je nach gegebener Variation in den zur gänzlichen Graphitbildung erforderlichen Bedingungen auch Übergangsglieder von amorphem Kohlenstoff zu Graphit ihre Entstehung nehmen könnten, welche vielleicht die Reaktion von beiden geben. Eines der interessantesten Mineralien ist in dieser Beziehung der an den Graphit in so vielfacher Hinsicht erinnernde Inostranzeff'sche Schungit,<sup>1</sup> für den auch Weinschenk den phytogenen Ursprung zugibt. Es würde sich

---

<sup>1</sup> Hintze, Handbuch der Mineralogie.

wohl verlohnen, diese schwer zu erlangende Kohlenstoffmodifikation etwa nach der sorgfältigen Methode Charpy's<sup>1</sup> nochmals auf Graphitreaktion zu prüfen.

Der wie bei der Ackerkreidebildung sich in statu nascendi als feinstes Pulver ausscheidende Graphit wird sich besonders geeignet erweisen, Pseudolösungen, genannt kolloidale Lösungen, zu bilden, sobald er mit den schwach alkalisch reagierenden wässerigen Extrakten der in den oberen Bodenschichten sich zersetzenden Pflanzenreste in Berührung kommt. Daß kolloidaler Kohlenstoff durch jedes Filter geht, ist zuerst von Acheson für Graphit und später für Ruß von M. W. Spring<sup>2</sup> gezeigt worden. Auf diese Art kann also äußerst fein verteilter Graphit auf wässerigem Wege weite Strecken durch poröses Gestein transportiert werden, bis er, am weiteren Vordringen gehindert, sich ablagert.

Acheson wies auch hin auf die lange Haltbarkeit kolloidalen Graphits und auf seine leichte Ausflockung durch sauer reagierende Flüssigkeiten, wodurch voraussichtlich wichtige Gesichtspunkte sich noch ergeben für die Erklärung mancher natürlicher Graphitlager, der Graphitinfiltrationen des angrenzenden Gesteins und mancher ganz unvermittelt auftretender nestförmiger Graphitvorkommnisse.

Zu diesen Schlüssen bin ich geführt worden, als ich, geleitet von dem Bestreben, das von mir in der »Ackerkreide« festgestellte Graphitvorkommen auf möglichst einfache Weise zu erklären, die bisherigen experimentellen Forschungsergebnisse über künstliche Graphitbildung damit in Verbindung brachte.

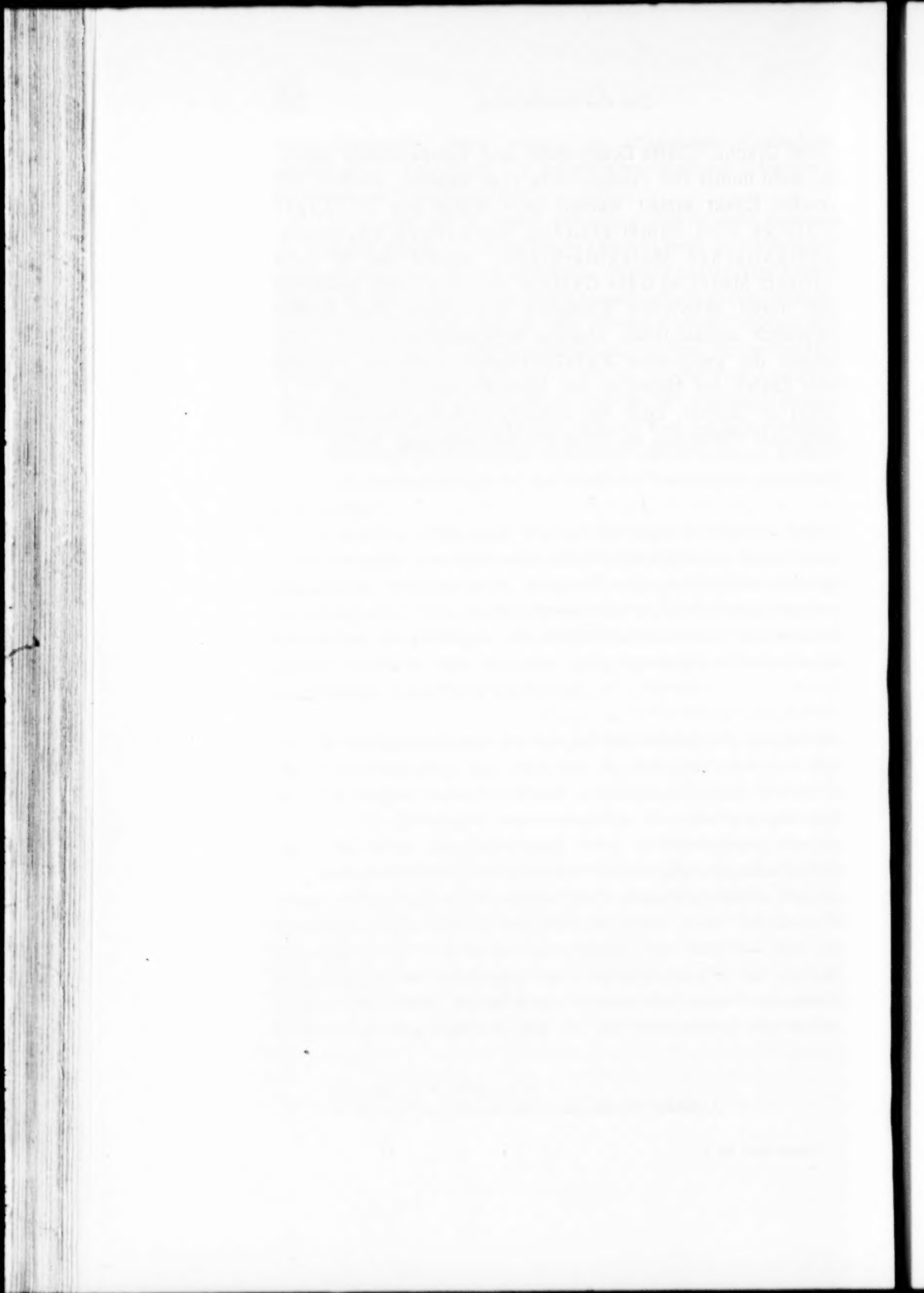
Während aber alle bisher über Entstehung von natürlichem Graphit aufgestellten Ansichten darin übereinstimmen, daß sie entweder sehr hohe Temperaturen oder hohe Druckkräfte annehmen, die von außen einwirkten, hat sich mir aus der einzig möglichen Erklärung der Graphitbildung in der »Ackerkreide« die schon durch deren Vorkommen sich beweisende Schlußfolgerung ergeben, daß bei der Entstehung von natür-

<sup>1</sup> Charpy, C. R. 1909, 1, 921.

<sup>2</sup> M. W. Spring, Recueil des tr. ch., 28, 125 (1909).

lichem Graphit höhere Druckkräfte und Temperaturen durchaus nicht immer von »außen« einwirken müssen, sondern daß derselbe Effekt erzielt werden kann durch die in langer Zeitfolge sich summierenden Wirkungen chemisch-physikalischer Molekularkräfte, sobald die in fein porösem Material oder Gestein entweder durch Bakterien oder durch aktivierten Sauerstoff aus pflanzlichen Stoffen schließlich entstandenen überaus kohlenstoffreichen Verbindungen die geeigneten Katalysatoren vorfinden, welche beim Zerfall der Moleküle den Kohlenstoff in statu nascenti in feinsten, auch für kolloidale Lösung gerade richtig geeigneter Verteilung, als Graphit, hervorbringen helfen.





# Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) durch Schwefelsäure

von

Dr. Michael Pfannl.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1911.)

Das Cinchonin ist in verschiedene isomere Alkaloide übergeführt worden; das Cinchotoxin (Cinchonicin) entsteht durch Erhitzen der Salze des Cinchonins in trockenem Zustande und ist eine Ketoverbindung, während das Cinchonin Enolcharakter hat. Dieser Unterschied gilt nicht bei anderen Isomeren, die aus dem Cinchonin beim Lösen in wenig verdünnter Schwefelsäure oder dadurch entstehen, daß man an das Cinchonin Halogenwasserstoff anlagert und dann durch Kalilauge, Erhitzen mit Wasser oder Salzen wieder abspaltet. Diese Basen, das  $\alpha$ -, das  $\beta$ -i-Cinchonin etc. geben die Ketoreaktion des Cinchotoxins nicht.

Diese Basen sind ziemlich gut studiert worden; weniger trifft dieses bei dem  $\phi$ -Chinin zu, welches aus Chinin durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Jodwasserstoff gebildet wird. Ebenso verdienen die Umwandlungsprodukte des Cinchonidins eine genauere Untersuchung und beim Chinidin (Conchinin) ist außer einer ganz kurzen Notiz von O. Hesse über dieses Thema nichts bekannt. Prof. Skraup hat mich aufgefordert, beim Chinidin diese Reaktion zu studieren. Der eine Weg, Isomerisierung durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Jodwasserstoffsäure, ist hier nicht gangbar.

Die jodwasserstoffsäuren Salze des Chinidins sind in Jodwasserstoff so schwer löslich, daß zur Darstellung des Additions-

produktes die Menge und Temperatur der Jodwasserstoffsäure sehr erhöht werden muß und infolgedessen der größte Teil des Chinidins gleichzeitig auch entmethoxyliert würde.

Deshalb wurde die Umlagerung mit relativ konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt. Es hat sich gezeigt, daß das Chinidin tatsächlich in eine isomere Verbindung übergeht; da es, wenn auch nicht sicher, doch nicht unwahrscheinlich ist, daß die von mir isolierte Verbindung mit der von Hesse identisch ist, führe ich keinen neuen Namen ein und bezeichne sie als Isochinidin. Bemerkenswert ist, daß die Isomerisierung und Sulfonierung des Chinidins viel schwieriger erfolgt als die des Cinchonins. Bei Konzentrationen, Temperaturen und Zeiten, bei welchen das Cinchonin so gut wie vollständig in die Isobasen übergeht, bleibt ein beträchtlicher Teil des Chinidins unverändert und wird ein bedeutend geringerer Anteil sulfoniert. Ferner besteht der Unterschied, daß, während beim Cinchonin gleichzeitig mehrere Isobasen entstehen, beim Chinidin nur eine sich bildet. Wie im experimentellen Teile näher angegeben ist, habe ich die schwer krystallisierbaren Mutterlaugen des *i*-Chinidins einer recht umständlichen Fraktionierung unterzogen und diese so vollständig in krystallisierte Produkte zerlegt, aber nichts anderes als unverändertes Ausgangsmaterial und *i*-Chinidin nachweisen können. Da Skraup<sup>1</sup> erst nach Umwandlung alles Ausgangsmaterials in das Umlagerungsprodukt ersten Grades Umlagerungsprodukte zweiten und dritten Grades fand, unterwarf ich auch reines Umlagerungsprodukt derselben Prozedur, so das Ausgangsmaterial ausschließend, konnte aber auch dann weder Umlagerungsprodukt zweiten Grades noch Rückumlagerung zu Ausgangsmaterial, also kein Gleichgewicht konstatieren, ein Ergebnis, das gleichfalls von den erwähnten Untersuchungen Skraup's über das Cinchonin abweicht. Herr Paneth wurde von Hofrat Skraup aufgefordert, die Einwirkung von Schwefelsäure stärkerer Konzentration auf das Conchinin zu untersuchen sowie das analoge Verhalten des Cinchonidins zu studieren, welche Arbeit an meine angeschlossen erscheint.

---

<sup>1</sup> Skraup, Monatshefte für Chemie, 22, 171 (1901).



Schließlich möchte ich noch kurz erwähnen, in welcher Weise die Identifizierung einer Krystallfraktion als unverändertes Ausgangsmaterial, respektive Umlagerungsprodukt in allen Fällen erfolgte. Aus dem jeweils durch fraktionierte Krystallisation tunlichst rein erhaltenen Salze wurde die Base (I) in Freiheit gesetzt und deren Schmelzpunkt bestimmt; aus der Base (I) wurde das neutrale Sulfat (I) dargestellt und der spezifische Drehungskoeffizient ermittelt; aus dem Sulfat wurde wieder die Base, aus der Base das Jodhydrat, aus dem Jodhydrat wieder die Base (II) und abermals das Sulfat (II) dargestellt; erst wenn jedesmal die Schmelzpunkte der Basen und die Drehungskoeffizienten der Sulfate den gleichen Wert ergaben, wurde die Substanz als einheitlich angesprochen. Nebenher wurden noch Löslichkeitsbestimmungen und Krystallformbeobachtungen vorgenommen. Die genaue Beschreibung des Umlagerungsproduktes und die Angabe seiner physikalischen Konstanten findet sich im experimentellen Teil.

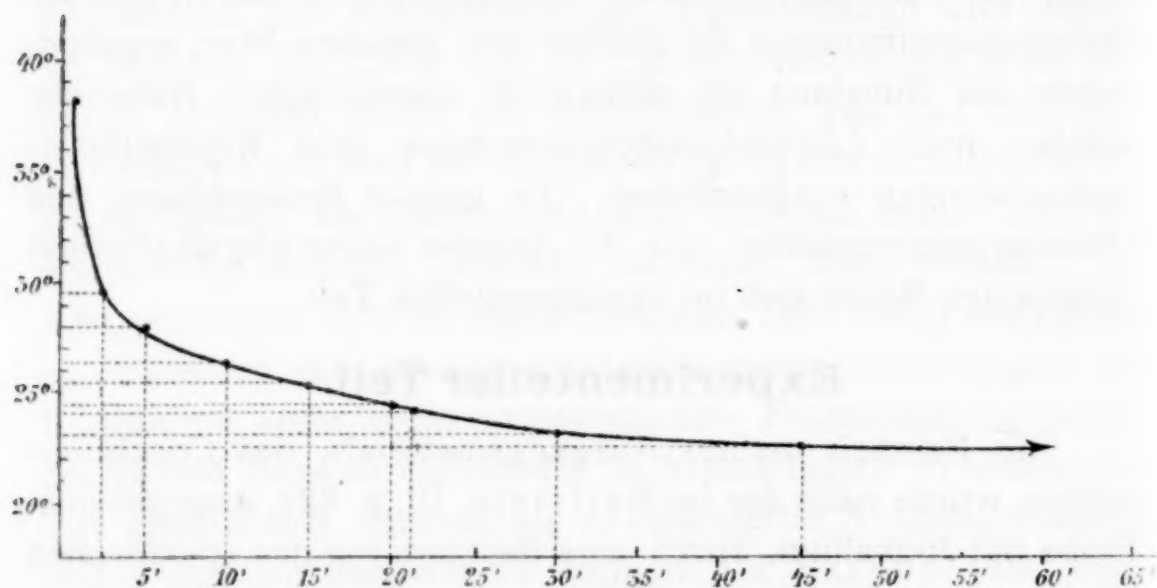
### Experimenteller Teil.

Die Reinheit meines Ausgangsmaterials, des Conchininsulfats, wurde nach der im Beilstein, III, p. 824, angegebenen Probe mit Jodkalium, durch eine Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens des Sulfats und endlich durch eine Bestimmung des Schmelzpunktes der zugrundeliegenden Base erwiesen. Erstere ergab das spezifische Drehungsvermögen berechnet für  $[C_{20}H_{24}N_2O_2]_2H_2SO_4 + 2aq$  mit  $\alpha_j = +177.5$ , letztere den korrigierten Schmelzpunkt  $170.5$ , Werte, die den in der Literatur für diese Substanz angegebenen innerhalb der Fehlergrenze entsprechen. (Anggegeben ist  $\alpha_j = +179.5$ ,  $S_k = 171.7$ ).

In Festhaltung der Analogie mit der von Skraup<sup>1</sup> beim Cinchonin durchgeführten Arbeit wurde die je 1 g freier Base entsprechende Menge krystallwasserhaltigen Sulfats in je 6 cm<sup>3</sup> 66.5prozentiger Schwefelsäure gelöst. Um Anhaltspunkte über die Höhe der anzuwendenden Temperatur und die Länge der Einwirkungszeit zu erhalten, wurde als Vorversuch eine solche

<sup>1</sup> Skraup, Monatshefte für Chemie, 22, 171 (1901).

Lösung in einem Beobachtungsrohr eingeschlossen und das Drehungsvermögen, respektive dessen Änderung in periodischen Zeitabschnitten beobachtet, das eine Mal bei Zimmertemperatur, das andere Mal unter Erhitzen auf  $100^{\circ}$ . Es ergab sich hierbei, daß das Drehungsvermögen abnehme, und zwar anfänglich rasch, dann langsamer, um schließlich einen konstanten, nicht mehr veränderlichen Wert anzunehmen; nur geschah dies bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam, so daß nur die Tendenz zur Annäherung an eine Konstanz festgestellt, nicht diese selbst erreicht werden konnte; bei  $100^{\circ}$  wurde diese Konstanz



Kurve der Drehungsabnahme bei  $100^{\circ}$ . Die Abszisse gibt die Minuten des Erhitzens, die Ordinate die abgelesenen Drehungswinkel an.

schon nach zweistündigem Erhitzen erreicht; am besten wird dies die Beobachtungskurve selbst zeigen.

Auch nach zweistündigem Erhitzen betrug die Drehung noch  $22^{\circ}$ .

Da also nach zweistündigem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  ein Gleichgewichtszustand erreicht schien, wurde diese Zeit und Temperatur festgehalten.

Da zu vermuten war, daß auch hier ein mit dem Umlagerungsprozeß Hand in Hand gehender Additions-, respektive Substitutionsprozeß einen Teil der zur Umlagerung verwendeten Substanzmenge in wasserlösliche Sulfonsäure überführen würde, bestimmte ich zuerst die Größe dieses sulfonierten Anteils. Die Säure wurde unter Kühlung mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert,

die Base mit Äther ausgeschüttelt, zur Entfernung eventuell in Lösung gegangener Sulfonsäure mit Wasser nachgewaschen, nach dem Abdestillieren des Äthers in Alkohol gelöst und die noch vorhandene Base mit Normalschwefelsäure und Phenolphthalein als Indikator titrimetrisch bestimmt; die Differenz zwischen der zur Umlagerung verwendeten und der durch Titration als noch vorhanden ermittelten Basenmenge gibt den in der wässrigen Lösung gebliebenen, mutmaßlich sulfonierten Anteil. Hierbei wurden von 4.496 g Base, die in Form des Sulfats den Umlagerungsbedingungen unterworfen wurden, 3.646 g wieder erhalten, bei einem zweiten Versuch von 6.44 g 5.56 g, was einer durchschnittlichen Sulfonierung von 17% Base entspricht.

Der sulfonierte, d. h. der als Base nicht mehr zu fassende Anteil ist, wie in der Einleitung erwähnt, bedeutend geringer als der beim Cinchonin bei Anwendung schwächerer Schwefelsäure nicht mehr zu fassende.

Nachdem so festgestellt war, wieviel Prozent der zur Umlagerung verwendeten Base in der alkoholischen Basenlösung vorhanden waren, suchte ich, diese Basen selbst in eine zu ihrem Erkennen günstige Form zu bringen; ich neutralisierte zu diesem Zwecke die tunlichst mit Wasser versetzte alkoholische Lösung mit reiner wässriger Jodwasserstoffsäure; da das neutrale Conchininjodhydrat das schwerstlösliche Jodhydrat der Chinabasen überhaupt ist, war anzunehmen, daß ein allfälliges Umlagerungsprodukt keine so exzeptionelle Schwerlöslichkeit zeigen würde und auf diese Weise am ehesten die unveränderte Stammsubstanz zurückerhalten würde. Beim Neutralisieren schied sofort ein weißer, fein krystallinischer Niederschlag ab. Durch sukzessives Eindampfen und Absaugen des auskrystallisierten Niederschlages wurden dann die restlichen Salzmengen gewonnen; die letzten Laugen krystallisierten nicht mehr und hinterließen beim Eindampfen einen sirupösen, gelben Rückstand. Zufällig lag die ersten Male gerade eine solche Konzentration der alkoholischen Basenlösung vor, daß beim Neutralisieren sofort fast reines unverändertes Conchininjodhydrat, bei den durch Eindampfen gewonnenen Nachtragsfraktionen reines Umlagerungsprodukt ausschied; aber wenn



auch, wie dies bei späteren Versuchen des öfteren der Fall war, ein Gemenge beider auskrystallisiert, kann durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Wasser das Conchininjodhydrat doch sehr leicht von dem etwa fünfmal so leicht löslichen Jodhydrat des Umlagerungsproduktes getrennt werden. Ich erhielt so:

aus 20 g Conchinin 5·4 g Conchininjodhydrat und 11·1 g Jodhydrat eines Umlagerungsproduktes;

aus 60 g Conchinin 21 g Conchininjodhydrat und 33·2 g Jodhydrat eines Umlagerungsproduktes.

Um die zuerst auskrystallisierten 21 g als einheitlich und als Conchininjodhydrat zu erweisen, wurde der in der Einleitung<sup>1</sup> besprochene Weg eingeschlagen; ich beschränke mich daher hier auf die tabellarische Zusammenstellung der Drehungskoeffizienten des Conchininsulfats, des Sulfats I aus den 21 g Jodhydrat und des aus diesem auf dem Umweg über das Jodhydrat wieder gewonnenen Sulfats II; desgleichen auf die Zusammenstellung der Schmelzpunkte des Conchinins, der Base I aus den 21 g Jodhydrat und der Base II aus dem daraus bereiteten Sulfat; die Übereinstimmung dieser Werte erweist gleichzeitig die Homogenität dieser 21 g sowie ihre Identität mit Conchinin.

Der Drehungskoeffizient des Ausgangsmaterials ergab sich mit .....  $\alpha_j = +177\cdot5$ ,  
der des Sulfats I mit .....  $\alpha_j = +170\cdot5$ ,  
der des Sulfats II mit .....  $\alpha_j = +173\cdot8$ .

Der Schmelzpunkt des Conchinins ist .....  $S_k = 170\cdot5^\circ$ ,  
der Schmelzpunkt der Base I .....  $S_k = 168^\circ$ ,  
der Schmelzpunkt der Base II .....  $S_k = 169^\circ$ .

Somit wurden die 21 g erstauskrystallisierten Jodhydrats als reines Conchinin erwiesen. Derselben Prozedur wurden die 33 g der leichter löslichen Fraktion des Jodhydrats unterzogen.

<sup>1</sup> Siehe letzter Absatz.

Der Drehungskoeffizient des Ausgangsmaterials ergab sich mit .....

mit .....  $\alpha_j = +177.5$ ,  
 der des Sulfats I mit .....  $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_j = -39.6, \\ \alpha_j = -40.4, \end{array} \right.$   
 der des Sulfats II mit .....  $\alpha_j = -43.05$ .

Der Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials ist ...  $S_k = 170.5^\circ$ ,  
 der Schmelzpunkt der Base I .....  $S_k = 142^\circ$ ,  
 der Schmelzpunkt der Base II .....  $S_k = 142^\circ$ .

Die Übereinstimmung der physikalischen Konstanten der Base und der Salze des leichter löslichen Jodhydrats beweist die Homogenität der Fraktion.

Nachdem nun das Auftreten eines selbständigen chemischen Individuums einwandfrei sichergestellt war, mußte ermittelt werden, ob ein Isomeres des Conchinins vorliegt; dies geschah durch zwei Jodbestimmungen im Jodhydrat, zwei Verbrennungen des Jodhydrats, eine Stickstoffbestimmung desselben und eine  $\text{SO}_4$ -Bestimmung im neutralen Sulfat. Alle Analysen ergaben die empirische Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\cdot\text{N}_2\text{O}_2$ , also die Formel des Conchinins.

#### Jodbestimmungen:

- I. 0.8514 g Jodhydrat, vakuumtrocken, gaben 0.4433 g AgJ.  
 II. 0.3206 g Jodhydrat, vakuumtrocken, gaben 0.1665 g AgJ.

#### In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$
J.....	28.13	28.06	28.07

#### Verbrennungen:

- I. 0.2030 g Jodhydrat gaben 0.3835 g  $\text{CO}_2$  und 0.1047 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0.2079 g Jodhydrat gaben 0.3961 g  $\text{CO}_2$  und 0.0949 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$
C .....	53.49	53.18	53.08
H .....	5.77	5.11	5.57

## Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0.3700 g Jodhydrat gaben  $20.1 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ ,  $p = 751 \text{ mm}$ ,  $t = 18^\circ$ ,  $p_W = 0$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$
N .....	6.3	6.21

0.16637 g bei  $120^\circ$  getrocknetes Sulfat gaben 0.0522 g  $\text{BaSO}_4$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2]_2\text{SO}_4\text{H}_2$
$\text{SO}_4$ .....	12.91	12.86

Bevor ich zur genauen Besprechung der Eigenschaften dieses Isomeren schreite, möchte ich noch einiges über die beste Gewinnung seines Sulfats sagen, da diese wegen der außerordentlich großen Löslichkeit desselben schwierig ist. Nach dem Neutralisieren der alkoholischen Basenlösung mit Schwefelsäure dampft man bis zur beginnenden Dickflüssigkeit (eher etwas weniger) ein und läßt ein bis zwei Tage ruhig stehen; es bildet sich ein aus vierkantigen Prismen bestehendes Krystallsparrenwerk, das man dann auf die Nutsche bringt und mit tunlichst wenig Wasser nachwäscht.

Nicht leicht ist auch die Reingewinnung der umgelagerten Base für die Schmelzpunktbestimmung, da sie nur sehr schwer krystallisiert. Die Base kann am besten aus heißem, ammoniakalischem Wasser beim Abkühlen oder besser beim Stehen über Schwefelsäure erhalten werden; sie krystallisiert dann in sehr langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln; diese Nadeln schmelzen aber, wenn man sie im Trockenschrank zu trocknen versucht, in ihrem Krystallwasser, um dann amorph zu erstarren; sie können daher nur im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Ein zweiter Weg, die Base krystallisiert zu erhalten, ist die Umkrystallisation aus Benzin; nach längerem Stehen der stark eingedunsteten Lösung krystallisiert die Substanz in Nadeldrusen; auch diese Krystalle schmelzen beim Trocknen, erstarren jedoch wieder krystallinisch; die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Basen zeigen den gleichen Schmelzpunkt.



Bei Aufzählung der Eigenschaften und Angabe der physikalischen Konstanten möchte ich die entsprechenden Werte für das Ausgangsmaterial beifügen, da dann das Umlagerungsprodukt nicht nur in seinen Eigenschaften festgelegt, sondern gleichzeitig von der Stammsubstanz scharf geschieden wird. Die Krystallwasserbestimmungen wurden durch Trocknen bei  $115^{\circ}$  ausgeführt. Beim Sulfat und beim Bisulfat trat Gewichtskonstanz nach zirka drei- bis vierstündigem, beim Bitartrat schon nach ein- bis zweistündigem Erhitzen ein.

I.  $0.195\text{ g}$  Isoconchininsulfat gaben  $0.0279\text{ g}$  Wasser.

II.  $0.203\text{ g}$  Isoconchininsulfat gaben  $0.0286\text{ g}$  Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2]_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	14.34	14.1

$0.3979\text{ g}$  Isoconchininbisulfat gaben  $0.0322\text{ g}$  Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	8.09	7.86

$0.5748\text{ g}$  Isoconchininbitartrat gaben  $0.0423\text{ g}$  Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	7.36	7.06

Das Jodhydrat enthält kein Krystallwasser.

Vergleichstabelle der Krystallwassergehalte.

Es krystallisiert			
als	aus	Conchinin	Isoconchinin
Sulfat	Wasser	mit 2 Mol $\text{H}_2\text{O}$	mit 7 Mol $\text{H}_2\text{O}$
Bisulfat	»	mit 4 Mol $\text{H}_2\text{O}$	mit 2 Mol $\text{H}_2\text{O}$
Bitartrat	»	mit 3 Mol $\text{H}_2\text{O}$	mit 2 Mol $\text{H}_2\text{O}$
Jodhydrat	»	ohne	ohne

Nach Löslichkeitsbestimmungen im Thermostaten lösen sich:

0·0175 g Conchininjodhydrat in 20·959 g H<sub>2</sub>O von 30°,  $L = 1 : 1197$ .

0·0677 g Isoconchininjodhydrat in 17·5003 g H<sub>2</sub>O von 30°,  $L = 1 : 259$ .

Isoconchininjodhydrat ist also bei 30° etwa 4·6mal so leicht löslich als Conchininjodhydrat.

Der korrigierte Schmelzpunkt des Conchinins ist in der Literatur angegeben:  $S_k = 171·5$ . Der korrigierte Schmelzpunkt des Isoconchinins, gleichgültig ob die Base aus ammoniakhaltigem Wasser oder wässrigem Alkohol vakuumtrocken erhalten oder aus Benzin krystallisiert und bei 115° getrocknet wurde, ist:  $S_k = 142°$ .

Die Fadenkorrektur wurde aus der Differenz zwischen Schmelzpunkt und mittlerer Fadentemperatur nach der Kopp-schen Formel berechnet.

Vergleichstabelle der spezifischen Drehung der Basen und einiger Salze:

Lösungs- mittel	Substanz	Prozent- gehalt	Krystall- wasser	$L$	Beob- achtete Drehung	Spezifischer Drehungs- koeffizient
97 prozent. Alkohol ..	Conchinin	1	2½	20	$\alpha = +4·67$	$\alpha_j = +233·6$
97 prozent. Alkohol ..	Isoconchinin	1·394	0	20	$\alpha = -0·25$	$\alpha_j = - 9$
Wasser ....	Conchinin- sulfat	1	2	20	$\alpha = +3·59$	$\alpha_j = +179·5$
» ....	Isoconchinin- sulfat	1·406	7	20	$\alpha = -1$	$\alpha_j = - 35·5$
» ....	Conchinin- bisulfat	2	4	20	$\alpha = +8·42$	$\alpha_j = +210·5$
» ....	Isoconchinin- bisulfat	2·464	2	20	$\alpha = +0·5$	$\alpha_j = + 10·2$

Der Prozentgehalt bezeichnet den Gewichtsprozentsatz an »krystallwasserhaltiger Substanz«.

Schließlich möchte ich die wichtigsten Unterschiede im Krystallisationsvermögen der beiden Basen und ihrer Salze

kurz erwähnen; Conchinin krystallisiert aus 97prozentigem Alkohol in Prismen, aus stark verdünntem Alkohol in rhombischen Blättchen, Isoconchinin aus ersterem nicht, aus dem zweiten in sehr langen, seideglänzenden Nadeln; das Jodhydrat des Conchinins scheidet aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol in kleinen, gleichdimensionierten Krystallkörnern aus, das Isoconchininjodhydrat krystallisiert aus den gleichen Lösungsmitteln in vierkantigen Prismen mit abgedachten Enden; während die doppelthalogenwasserstoffsäuren Salze des Conchinins krystallisieren, konnte ich die entsprechenden Salze des Isoconchinins nicht krystallisiert erhalten; im Krystallisationsvermögen anderer Salze bestehen kleinere Unterschiede. Die Krystallformen für Conchinin und dessen Salze sind zum Teil der Literatur, Beilstein, III, p. 824, entnommen.

Aus all diesen vergleichenden Zahlen und Angaben geht hervor, wie verschieden in allen physikalischen Konstanten, im Krystallwassergehalt, in Löslichkeit, Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und Krystallform das Conchinin und seine Salze vom Umlagerungsprodukt sind.

Um eventuell vorhandene weitere Umlagerungsprodukte zu isolieren, setzte ich aus den nicht mehr krystallisierenden Mutterlaugen der Jodhydratdarstellung die Base mit  $\text{NH}_3$  in Freiheit und fügte zur alkoholischen Lösung dieser Base die doppelte zur Neutralisation nötige Weinsäuremenge; da das Isoconchininbitartrat sehr schwer löslich ist, konnte ich so am ehesten hoffen, eventuell vorhandenes, durch Beimengungen am Auskrystallisieren als Jodhydrat verhindertes Isoconchinin in dieser Form zu fassen. Ich erhielt auf diese Weise 16 g krystallisierte Substanz. Sonach erhielt ich aus 100 g den Umlagerungsbedingungen unterworfenen Base: 16.5 Gewichtsteile als Sulfonsäure, 66 Gewichtsteile in Form von Conchinin und Isoconchininjodhydrat und 13.4 Gewichtsteile als Bitartrat; falls also noch ein Umlagerungsprodukt entstanden war, mußte es zur Gänze in diesen letzten Krystallmengen sein, da die eingedampften Mutterlaugen des Bitartrats so gut wie keinen Rückstand hinterlassen und nur mehr 4 Gewichtsteile des Ausgangsmaterials ausstehen; 4% aber fällt in die Fehlergrenze der Sulfonsäurebestimmung.



Eine sehr weitgehende und mühevolle fraktionierte Krystallisation von 67 g dieses Bitartrats, das neuerlich auf dem alten Wege gewonnen wurde, führte zu 5 Fraktionen von annähernd konstanter Löslichkeit; nämlich: Fraktion I  $L = 170$ , Fraktion II  $L = 117$ , Fraktion III  $L = 80$ , Fraktion IV  $L = 60$  und Fraktion V  $L = 45$ .  $L = 170$  bezeichnet: 1 Gewichtsteil der betreffenden Fraktion löst sich in 170 Teilen Wasser. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden so vorgenommen, daß in eine gewogene Eprouvete eine bekannte Gewichtsmenge feinst gepulverter Substanz eingetragen und sodann unter Rühren vorsichtig Wasser aus einer Bürette zufließen gelassen wurde, bis nur noch Spuren ungelöster Substanz zurückblieben; die Methode ist bis auf 6 bis 8 Einheiten genau.

Die vier anscheinend konstanten Fraktionen wurden mit Ausnahme der Fraktion von der Löslichkeit 170, welche mit der des Isoconchinibitartrats übereinstimmt, in folgender Weise untersucht: Aus der Fraktion von der Löslichkeit 117 wurde die Base in Freiheit gesetzt. 0.5 g trockener amorpher Base wurden in Alkohol gelöst und die Lösung mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert; der erst ausfallende amorphe Niederschlag wandelte sich beim Stehen in die vierkantigen Prismen um, die für das Isoconchininjodhydrat charakteristisch sind. Ich erhielt: 0.6 g Jodhydrat, entsprechend 0.43 g Base, also 86%. Auch die Löslichkeit dieses Jodhydrats in Wasser von 100° stimmt überein mit der des Isoconchininjodhydrats. Ferner wurden 0.8802 g trockener Base in  $\text{NH}_3$ -haltigem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung über Schwefelsäure stehen gelassen; es schieden in langen, weißen, seideglänzenden Nadeln aus: 0.44 g; weiteres Eindunsten im Vakuum führte nur mehr zur Abscheidung unkrystallinischer Substanz. Die 0.44 g krystallisierte Base zeigten außer der erwähnten charakteristischen Krystallform den Schmelzpunkt des Isoconchinins:  $S_k = 141^\circ$ . Außerdem ergab eine Drehungsbestimmung in 97prozentigem Alkohol  $\alpha_j = -8$ , was mit dem für das Isoconchinin ermittelten Wert  $\alpha_j = -9$  übereinstimmt. Zum Überfluß wurde die Base noch ins Sulfat übergeführt und dessen spezifische Drehung bestimmt; sie steht mit  $\alpha_j = -35.5$  in schöner Übereinstimmung mit der des Isoconchininsulfats

$\alpha_j = -35.5$ . Um auch die unkrystallinisch gebliebenen Anteile der Base auf das Drehungsvermögen zu prüfen, führte ich sie ins Bisulfat über und erhielt gerade genug zur Drehungsbestimmung; der ermittelte Drehungskoeffizient  $\alpha_j = +10.3$  ist identisch mit dem des Isoconchininbisulfats  $\alpha_j = +10.2$ . Die Fraktion  $L = 117$  ist hiermit endgültig als zum größten Teil aus Isoconchininbitartrat bestehend erwiesen. Zur Untersuchung der Fraktion  $L = 80$  wurde gleichfalls krystallisiertes Jodhydrat zu erhalten gesucht; dabei erhielt ich aus  $0.6145\text{ g}$  trockener, amorpher Base  $0.444\text{ g}$  Jodhydrat, entsprechend  $0.32\text{ g}$  freier Base, also  $52\%$  des Ausgangsmaterials; das Jodhydrat zeigte die charakteristischen Eigenschaften. Auch die Umkrystallisation der Base aus Ammoniak wurde versucht; es resultierte zwar nur wenig krystallisierte Substanz; ihre Menge wurde nicht bestimmt; doch zeigte sie die charakteristischen weißen langen Nadeln und den Schmelzpunkt  $140^\circ$ . Es sind also mindestens  $52\%$  der Fraktion von der Löslichkeit 80 Isoconchinin.

$0.1271\text{ g}$  trockener amorpher Base aus Bitartrat,  $L = 60$ , gaben  $0.0557\text{ g}$  Jodhydrat von Krystallform und Löslichkeit des Isoconchininjodhydrats; dies entspricht  $0.0399\text{ g}$  freier Base, also  $31\%$  des Ausgangsmaterials. Die Base selbst krystallisierte aus Ammoniak nicht mehr; doch krystallisierte die Base aus obigem Jodhydrat und zeigte den Schmelzpunkt  $141^\circ$ . Das Bitartrat von der Löslichkeit 45 war schon durch seine Verfärbung als verunreinigt charakterisiert und wurde, da es nur etwa 2 bis  $3\%$  des der Umlagerung unterzogenen Materials ausmacht, nicht mehr untersucht.

Wie es scheint, liegt also nur verunreinigtes Isoconchinin vor; und zwar scheint die Verunreinigung am meisten die Base, weniger das Jodhydrat und am wenigsten das Bitartrat an der Krystallisation zu hindern. Ich erhielt krystallisiert:

aus Bitartrat,  $L = 117$ :  $85\%$  als Jodhydrat und  $50\%$  als Base;

aus Bitartrat,  $L = 80$ :  $52\%$  als Jodhydrat und Spuren Base;

aus Bitartrat,  $L = 60$ :  $31\%$  als Jodhydrat und nichts als Base.



Ich glaube, daß die verunreinigende Substanz Spuren von Sulfonsäure sind, da einzelne Salze, die vordem nicht krystallisierten, nach einmaliger Infreiheitsetzung der Base Krystallisationsvermögen zeigten.

Nachdem also 16·5% des Ausgangsmaterials als Sulfonsäure verloren gingen, 66 als Conchinin und Isoconchinin sich fanden und die 13·4% dem Bitartrat zugrunde liegender Base als Isoconchinin sich erwiesen, im ganzen also 96% des Ausgangsmaterials wieder gefunden wurden, kann mit Sicherheit gesagt werden, daß kein zweites Umlagerungsprodukt entstand.

Es wurde bereits in der Einleitung erwähnt, daß der Umstand, daß ich nur ein einziges Umlagerungsprodukt erhielt, im Widerspruch steht mit dem Verhalten des Cinchonins bei gleicher Behandlung. Nun hat aber Skraup nachgewiesen, daß ein Umlagerungsprodukt zweiten Grades erst entsteht, wenn kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist; dies ist nun hier nicht der Fall; doch wurde dieser Fall künstlich herbeigeführt, indem reines Isoconchinin den Umlagerungsbedingungen unterworfen wurde; es trat weder Umlagerung noch Sulfonierung ein.

6·374 g Isoconchininbisulfat, 2 Moleküle Krystallwasser enthaltend — zugrunde liegen 4·53 g Base — wurden zwei Stunden mit 66·5prozentiger Schwefelsäure auf 100° erhitzt. Die Titration der wie immer bereiteten alkoholischen Basenlösung, die mit Jodwasserstoffsäure vorgenommen wurde, ergab 4·24 g Base, der Basenverlust beträgt also 0·3 g, etwa 6% des Ausgangsmaterials. Da die Base schwer zur Gänze mit Äther ausgeschüttelt werden kann, fällt dieser Wert in die Fehlergrenze der Arbeit und kann höchstens die Bildung minimaler Sulfonsäuremengen angenommen werden. Die mit Jodwasserstoffsäure neutralisierte Basenlösung schied beim Eindampfen 4 g krystallinisches Jodhydrat, entsprechend 3·1 g freier Base, ab; es zeigte die charakteristische Krystallform und die Löslichkeit des Isoconchininjodhydrats in heißem Wasser (1:30); die Base krystallisierte aus wässrigem Alkohol in langen weißen Nadeln, die vakuumtrocken den Schmelzpunkt des Isoconchinins 141·5° zeigten. Die nicht krystallisierenden



Reste gaben ein Bitartrat von der Löslichkeit 90, das keinerlei Verschiedenheit von den bei der Umlagerung des Conchinins gewonnenen Bitartraten ähnlicher Löslichkeit zeigte. Eine zahlenmäßige Zusammenfassung der ganzen Arbeit ergibt, daß unter den eingehaltenen Umlagerungsbedingungen von je 100 g umgelagerter Substanz zirka 16·5 g als Sulfonsäure, 26 g in unverändertem Zustand und 54 g als Isoconchinin sich finden; unausgewiesen sind 3·5 g. Reversible Rückbildung oder Weiterumlagerung unter gleichen Bedingungen ist nicht nachweisbar.

---

Schließlich sei es mir noch vergönnt, dankend meines inzwischen verstorbenen Lehrers Prof. Zd. H. Skraup zu gedenken, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand und der mir bei der Ausführung derselben in lebenswürdigster Weise mit Rat und Tat zur Seite stand.

---



# Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) und Cinchonidins durch Schwefelsäure

von

Dr. Fritz Paneth.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1911.)

## Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) durch Schwefelsäure.

Die Kenntnis der Umlagerungen, die Chinaalkaloide durch die Einwirkung von Säuren erleiden, hat in letzter Zeit durch eine Arbeit von Pfannl eine Bereicherung erfahren. Pfannl hat das Conchinin untersucht und gefunden, daß daraus bei der Behandlung mit 25normaler Schwefelsäure in der Hitze neben Sulfonsäuren eine neue Base, das Isoconchinin, entsteht; ein zweites Umlagerungsprodukt war nicht nachzuweisen. Auch beim Cinchonin bildet sich (Hesse, Annalen, 276, 95; Skraup, Monatshefte für Chemie, 22, 171) zuerst nur ein Isomeres, das  $\alpha$ -*i*-Cinchonin; bei weiterer Einwirkung von Schwefelsäure aber entstehen noch  $\beta$ -*i*- und *allo*-Cinchonin. Durch vorliegende Arbeit sollte nun festgestellt werden, ob sich durch energischere Einwirkung von Schwefelsäure auch beim Conchinin neben der von Pfannl isolierten Base noch andere Umlagerungsprodukte erzielen lassen.

Zunächst wurde der Versuch mit der von Pfannl angewendeten Schwefelsäurekonzentration wiederholt, mit der einzigen Änderung, daß statt 2 Stunden diesmal 9 Stunden erhitzt wurde; das Resultat wurde dadurch nicht beeinflusst, es



The first of these is the fact that the average age of the patients is 45 years. This is a significant finding, as it indicates that the disease is not limited to the young. The second finding is that the disease is more common in males than in females. This is also a significant finding, as it suggests that there may be a hormonal or genetic component to the disease. The third finding is that the disease is more common in those with a family history of the disease. This suggests that there may be a genetic component to the disease. The fourth finding is that the disease is more common in those with a history of trauma. This suggests that there may be a link between trauma and the disease. The fifth finding is that the disease is more common in those with a history of smoking. This suggests that there may be a link between smoking and the disease.

The sixth finding is that the disease is more common in those with a history of alcohol consumption. This suggests that there may be a link between alcohol consumption and the disease. The seventh finding is that the disease is more common in those with a history of drug use. This suggests that there may be a link between drug use and the disease. The eighth finding is that the disease is more common in those with a history of mental illness. This suggests that there may be a link between mental illness and the disease. The ninth finding is that the disease is more common in those with a history of chronic disease. This suggests that there may be a link between chronic disease and the disease. The tenth finding is that the disease is more common in those with a history of surgery. This suggests that there may be a link between surgery and the disease.

The eleventh finding is that the disease is more common in those with a history of infection. This suggests that there may be a link between infection and the disease. The twelfth finding is that the disease is more common in those with a history of autoimmune disease. This suggests that there may be a link between autoimmune disease and the disease. The thirteenth finding is that the disease is more common in those with a history of cancer. This suggests that there may be a link between cancer and the disease. The fourteenth finding is that the disease is more common in those with a history of heart disease. This suggests that there may be a link between heart disease and the disease. The fifteenth finding is that the disease is more common in those with a history of lung disease. This suggests that there may be a link between lung disease and the disease.

The sixteenth finding is that the disease is more common in those with a history of kidney disease. This suggests that there may be a link between kidney disease and the disease. The seventeenth finding is that the disease is more common in those with a history of liver disease. This suggests that there may be a link between liver disease and the disease. The eighteenth finding is that the disease is more common in those with a history of pancreas disease. This suggests that there may be a link between pancreas disease and the disease. The nineteenth finding is that the disease is more common in those with a history of spleen disease. This suggests that there may be a link between spleen disease and the disease. The twentieth finding is that the disease is more common in those with a history of stomach disease. This suggests that there may be a link between stomach disease and the disease.

The twenty-first finding is that the disease is more common in those with a history of intestines disease. This suggests that there may be a link between intestines disease and the disease. The twenty-second finding is that the disease is more common in those with a history of rectum disease. This suggests that there may be a link between rectum disease and the disease. The twenty-third finding is that the disease is more common in those with a history of anus disease. This suggests that there may be a link between anus disease and the disease. The twenty-fourth finding is that the disease is more common in those with a history of skin disease. This suggests that there may be a link between skin disease and the disease. The twenty-fifth finding is that the disease is more common in those with a history of hair disease. This suggests that there may be a link between hair disease and the disease.

The twenty-sixth finding is that the disease is more common in those with a history of nails disease. This suggests that there may be a link between nails disease and the disease. The twenty-seventh finding is that the disease is more common in those with a history of teeth disease. This suggests that there may be a link between teeth disease and the disease. The twenty-eighth finding is that the disease is more common in those with a history of jaw disease. This suggests that there may be a link between jaw disease and the disease. The twenty-ninth finding is that the disease is more common in those with a history of throat disease. This suggests that there may be a link between throat disease and the disease. The thirtieth finding is that the disease is more common in those with a history of voice disease. This suggests that there may be a link between voice disease and the disease.

The thirty-first finding is that the disease is more common in those with a history of hearing disease. This suggests that there may be a link between hearing disease and the disease. The thirty-second finding is that the disease is more common in those with a history of vision disease. This suggests that there may be a link between vision disease and the disease. The thirty-third finding is that the disease is more common in those with a history of taste disease. This suggests that there may be a link between taste disease and the disease. The thirty-fourth finding is that the disease is more common in those with a history of smell disease. This suggests that there may be a link between smell disease and the disease. The thirty-fifth finding is that the disease is more common in those with a history of touch disease. This suggests that there may be a link between touch disease and the disease.

# Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) und Cinchonidins durch Schwefelsäure

von

**Dr. Fritz Paneth.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1911.)

## Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) durch Schwefelsäure.

Die Kenntnis der Umlagerungen, die Chinaalkaloide durch die Einwirkung von Säuren erleiden, hat in letzter Zeit durch eine Arbeit von Pfannl eine Bereicherung erfahren. Pfannl hat das Conchinin untersucht und gefunden, daß daraus bei der Behandlung mit 25normaler Schwefelsäure in der Hitze neben Sulfonsäuren eine neue Base, das Isoconchinin, entsteht; ein zweites Umlagerungsprodukt war nicht nachzuweisen. Auch beim Cinchonin bildet sich (Hesse, *Annalen*, 276, 95; Skraup, *Monatshefte für Chemie*, 22, 171) zuerst nur ein Isomeres, das  $\alpha$ -*i*-Cinchonin; bei weiterer Einwirkung von Schwefelsäure aber entstehen noch  $\beta$ -*i*- und *allo*-Cinchonin. Durch vorliegende Arbeit sollte nun festgestellt werden, ob sich durch energischere Einwirkung von Schwefelsäure auch beim Conchinin neben der von Pfannl isolierten Base noch andere Umlagerungsprodukte erzielen lassen.

Zunächst wurde der Versuch mit der von Pfannl angewendeten Schwefelsäurekonzentration wiederholt, mit der einzigen Änderung, daß statt 2 Stunden diesmal 9 Stunden erhitzt wurde; das Resultat wurde dadurch nicht beeinflusst, es

finden sich unverändertes Conchinin, Sulfonsäuren und Isoconchinin in demselben Verhältnis vor wie nach zweistündigen Erhitzen. Wie im experimentellen Teile näher ausgeführt wird, entspricht dieses Ergebnis auch völlig den Erwartungen, die man auf Grund der mit einer Vorprobe gemachten Polarisationsbestimmungen hegen konnte.

Wesentlich anders aber waren die Resultate bei der Verwendung von konzentrierter (96prozentiger = 36normaler) Schwefelsäure. Diese wirkt — zum Unterschied von 25normaler — schon bei Zimmertemperatur verändernd auf das Conchinin ein; zwei Untersuchungen, die mit ihr angestellt wurden — die eine bei Zimmertemperatur, die andere in der Hitze — führten übereinstimmend zu dem merkwürdigen Resultat, daß neben großen Mengen (bis 86%) Sulfonsäuren nur unverändertes Conchinin, also weder Isoconchinin noch ein anderes Isomeres festgestellt werden konnte. Während demnach 25-normale Schwefelsäure auf Conchinin zugleich umlagernd und sulfonierend wirkt, wirkt konzentrierte nur sulfonierend.

Diese auffallende Erscheinung, daß zwei Säuren von nur mäßig verschiedener Konzentration ein so differentes Verhalten gegen Chinaalkaloide zeigen, scheint übrigens nicht vereinzelt dazustehen; neuere Versuche, die von Ziffer in diesem Laboratorium angestellt wurden, haben ergeben, daß beim Cinchonin die Umlagerung in die Isomere nur von Schwefelsäure bis zu 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt bewirkt wird, während bei wasserfreier Schwefelsäure die Hauptreaktion in der Bildung von Sulfonsäuren (bis über 90%) besteht, und die geringen Mengen nicht angegriffener Base wahrscheinlich unverändertes Cinchonin sind. Sollte sich dies bestätigen, so hätten wir es beim Cinchonin mit einem völlig analogen Falle zu tun, nur daß dort die Schwefelsäure, die keine Umlagerung mehr bewirkt, eine höhere Konzentration hat als beim Conchinin, wo schon bei Verwendung 96prozentiger Schwefelsäure keine Isomere nachgewiesen werden konnten.

#### **Über die Umlagerung des Cinchonidins durch Schwefelsäure.**

Die Behandlung von Conchinin mit Schwefelsäure hat Pfannl zur Auffindung einer neuen — oder wenigstens noch



nicht näher beschriebenen — Chinabase, des Isoconchinins, geführt. Der Gedanke war daher naheliegend, daß eine analoge Behandlung auch beim Cinchonidin die Umlagerung in ein noch unbekanntes Isomeres veranlassen könnte; diese Vermutung wurde durch die vorliegende Arbeit bestätigt.

In genauer Einhaltung der Bedingungen, die Pfannl bei der Umlagerung des Conchinins gewählt hat, wurde Cinchonidintetrasulfat in 25 normaler Schwefelsäure gelöst (je 1 g Base in 6  $cm^3$  Säure) und 2 Stunden auf 100° erhitzt; die Untersuchung ergab, daß sich hierbei das Cinchonidin, von der Bildung geringer Mengen Sulfonsäuren abgesehen, quantitativ in eine neue Base umlagert, was sich am einfachsten dadurch nachweisen läßt, daß mit Seignettesalz in neutraler schwefelsaurer Lösung keine Fällung mehr eintritt.

Zunächst handelte es sich nun darum, nachzuweisen, ob die neue Base ein einheitliches Produkt ist. Zu diesem Zwecke wurde sie aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert und ihr optisches Drehungsvermögen in einem Chloroform-Alkoholgemisch festgestellt; sodann wurde sie in das Jodhydrat überführt, dieses aus Wasser umkrystallisiert, die Base mit Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt, abermals aus Alkohol umkrystallisiert und nun wieder Schmelzpunkt und Drehungsvermögen bestimmt. Die erhaltenen Werte zeigten eine so gute Konstanz, daß der Beweis für die Einheitlichkeit der Base damit wohl erbracht sein dürfte. Die mit der Base ausgeführten Elementaranalysen zeigten, daß sie tatsächlich als ein Isomeres des Cinchonidins aufgefaßt werden muß. Die Resultate der Analysen sowie die zur Identifizierung der Base dienenden Konstanten finden sich im experimentellen Teil angegeben.

Ein Vergleich des Cinchonidins und Conchinins zeigt also, daß beide Alkaloide durch Schwefelsäure von der angegebenen Konzentration in Isomere umgewandelt werden; bei beiden bilden sich nebenher auch Sulfonsäuren (beim Conchinin 14 bis 19%, beim Cinchonidin 6.5 bis 11.5%). Ein wesentlicher Unterschied besteht nur darin, daß beim Conchinin noch etwas über 20% des Ausgangsmaterials unverändert bleiben, während beim Cinchonidin die Umwandlung quantitativ verläuft. Die angewendete Schwefelsäurekonzentration erwies sich also

zufällig gerade für die Umlagerung des Cinchonidins als äußerst günstig und es ist wohl möglich, daß sich auch beim Conchinin ein noch besseres als das erreichte Umwandungsverhältnis erzielen ließe, wenn man durch geeignete Versuche die günstigste Konzentration der Schwefelsäure ermittelte.

Die neu gefundene Base wurde als Isocinchonidin bezeichnet; dies bedarf einer kurzen Erläuterung. Der Name ist bereits von Hesse für ein Produkt verwendet worden, das er aus Cinchonidin durch Behandlung mit Schwefelsäure erhalten hat. In der kurzen Notiz, die darüber veröffentlicht ist (*Annalen*, 243, 147; die am Schluß in Aussicht gestellte ausführliche Mitteilung ist nicht erschienen), gibt er nur an, daß diese Base in farblosen, bei 235° schmelzenden Blättchen krystallisiert, sich schwer in Äther, leicht in Alkohol und Chloroform löst, daß das neutrale Sulfat schwer zu krystallisieren scheint und in wässriger Lösung mit Seignettesalz keine Fällung entsteht. Diese Angaben treffen auch auf die in vorliegender Arbeit erhaltene Base zu, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der bei ihr beträchtlich höher liegt (unkorrigiert 252°). Trotzdem also die einzige exakte Angabe von Hesse, die zur sicheren Identifizierung dienen könnte, nicht stimmt, erscheint es doch bei der Möglichkeit, daß der Schmelzpunkt des Hesse'schen Produktes durch Verunreinigung so stark erniedrigt war, ratsam, vorläufig die Identität der beiden Körper anzunehmen und darum auch den Namen Isocinchonidin beizubehalten, solange nicht die Existenz einer Base von den angegebenen Eigenschaften und dem Schmelzpunkt 235° neuerdings nachgewiesen wird.

## Experimenteller Teil.

### I. Chinidin (Conchinin).

#### A. Untersuchung mit 25 normaler Schwefelsäure.

Conchininbisulfat zeigt in wässriger Lösung starke Rechtsdrehung ( $[\alpha] = 210.5$ ), Isoconchininbisulfat eine viel geringere ( $[\alpha] = 10.2$ ); wenn nun der Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehung bei diesen Sulfaten kein sehr großer ist, muß sich

die allmähliche Umwandlung von Conchinin in Isoconchinin in schwefelsaurer Lösung erkennen lassen; dies ist in der Tat der Fall. So läßt sich mit Hilfe dieser einfachen Beobachtung feststellen, daß 25normale Schwefelsäure in der Kälte auf Conchinin fast nicht einwirkt; die Rechtsdrehung ist auch nach vielstündigem Stehen beinahe unverändert. Beim Erhitzen auf 100° dagegen nimmt sie anfangs sehr rasch, später immer

Grade (Rechtsdrehung; Rohrlänge 1 dm).

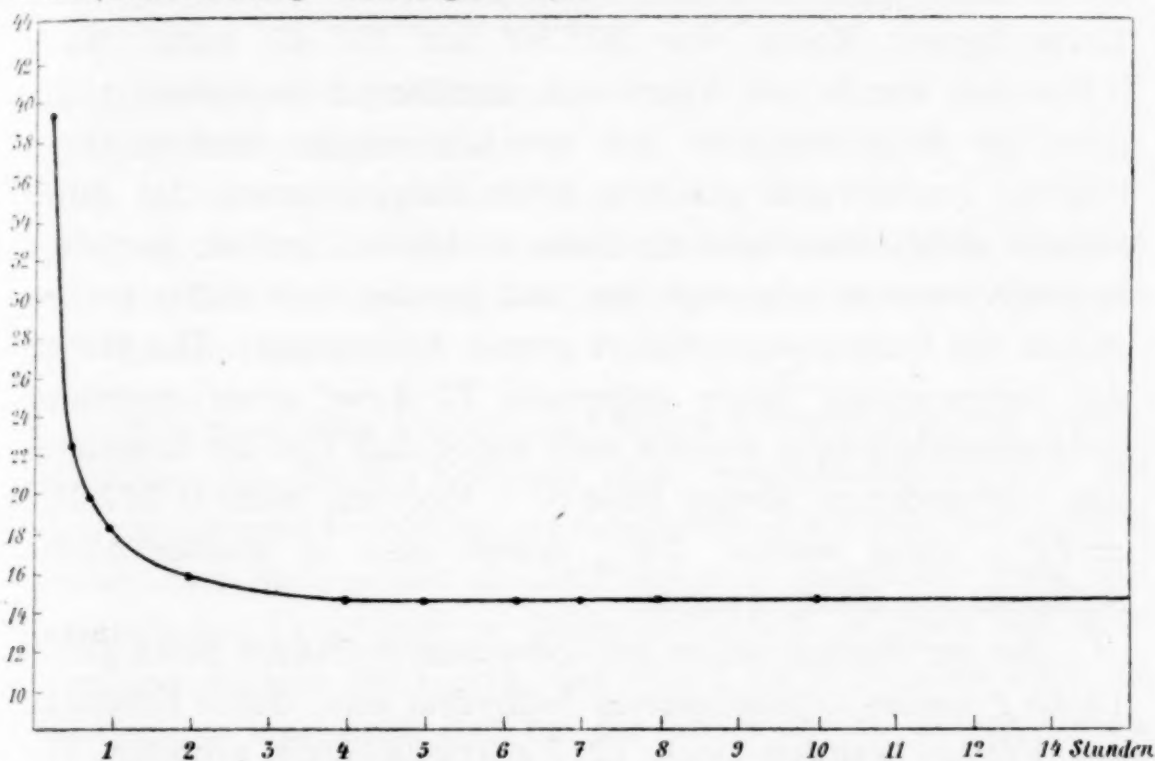


Fig. 1.

Änderung der Drehung des Conchinins durch 25 normale  $H_2SO_4$  bei 100°.

langsamer ab, so daß man, wenn man die Zeit als Abszisse, die Stärke der Drehung als Ordinate aufträgt, eine Kurve erhält, die zunächst der Ordinaten-, später der Abszissenachse fast parallel verläuft. Nach 2 Stunden hat die Kurve schon fast ihren tiefsten Punkt erreicht und von 4 Stunden an (die Beobachtung wurde durch 14 Stunden durchgeführt) ist überhaupt keine Abnahme des Drehungsvermögens zu bemerken (siehe Fig. 1).

Aus dieser Beobachtung konnte von vornherein geschlossen werden, daß ein mehr als zweistündiges Erhitzen keinen wesentlichen Einfluß auf das Resultat der Umlagerung haben würde.



Zum Versuch wurde Conchininbisulfat ( $\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) der Firma Zimmer in Frankfurt verwendet; die übliche Reinheitsprobe (Verwandlung ins Sulfat und Fällen mit der für Conchinin gerade nötigen Menge Jodkalium) ergab die Abwesenheit anderer Chinaalkaloide. 50 g dieses Bisulfats ( $= 0.101 \text{ Mol}$ ) wurden in der Kälte in  $197 \text{ cm}^3$  25 normaler Schwefelsäure gelöst, so daß auf je 1 g Base  $6 \text{ cm}^3$  Säure kamen, und 9 Stunden im Wasserbad erhitzt, wobei die Drehung, die an herausgenommenen Proben gemessen wurde, in einem  $10 \text{ cm}$  langen Rohre von  $39^\circ 50'$  auf  $15^\circ 45'$  sank. Nach 9 Stunden wurde mit Ammoniak annähernd neutralisiert, die Base im Scheidetrichter mit überschüssigem Ammoniak in Freiheit gesetzt und gleich in Äther aufgenommen, der Äther sodann abdestilliert und die Base in Alkohol gelöst; nachdem soviel Wasser hinzugefügt war, daß gerade noch nichts ausfiel, wurde mit Jodwasserstoffsäure genau neutralisiert. Die Menge der verbrauchten Säure entsprach  $77.4 \text{ cm}^3$  einer normalen Jodwasserstoffsäure, woraus sich ergibt, daß von der ursprünglich vorhandenen Menge Base ( $0.1 \text{ Mol}$ ) nur mehr  $0.077 \text{ Mol} = 77\%$  übrig waren;  $23\%$  waren also in wasserlösliche Sulfonsäuren übergegangen.

Bei der Neutralisation mit Jodwasserstoffsäure fielen gleich  $13.63 \text{ g}$  weißes krystallisiertes Jodhydrat aus; durch Einengen des Filtrats wurden noch  $12.7 \text{ g}$  krystallisiert erhalten. Der Rest (eine stark braun gefärbte Lösung) war nicht mehr zur Krystallisation zu bringen. Das erhaltene Jodhydrat wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser in mehrere Fraktionen zerlegt, die einzeln auf ihre Löslichkeit untersucht wurden (in der von Pfannl angegebenen Weise in der Eprouvette; das Conchininjodhydrat hat bei  $100^\circ$  ungefähr die Löslichkeit  $1:140$ , das Isoconchininjodhydrat  $1:80$ ). Dabei ergab sich, daß von den zuerst ausgefallenen  $13.6 \text{ g}$   $8.6 \text{ g}$  ( $= 19\%$  des Ausgangsmaterials) in der Löslichkeit dem Conchininjodhydrat entsprachen, der Rest und alle weiteren Fraktionen dem Isoconchininjodhydrat ( $17.7 \text{ g} = 39\%$ ). Zur sicheren Identifizierung der beiden Isomeren wurden aus einzelnen Fraktionen durch Ammoniak die Basen in Freiheit gesetzt; nach dem

Entwässern zeigten sie die erwarteten Schmelzpunkte ( $S_K$  von Conchinin =  $172^\circ$ , von Isoconchinin =  $142^\circ$ ).

Nach neunstündigem Erhitzen mit 25normaler Schwefelsäure waren also

19% Conchinin unverändert geblieben,  
23% in Sulfonsäuren und  
39% in Isoconchinin überführt worden;  
19% wurden nicht krystallisiert erhalten.

Nach zweistündigem Erhitzen waren bei Pfannl

26% unverändert geblieben,  
19% in Sulfonsäuren und  
40% in Isoconchinin überführt worden, während  
15% als Jodhydrat nicht mehr krystallisierten (13% wurden  
als Bitartrat krystallisiert erhalten und erwiesen sich als  
Isoconchinin).

Wie nach dem Verlauf der Kurve erwartet werden mußte, blieb also das längere Erhitzen ohne wesentlichen Einfluß auf das prozentuale Verhältnis der erhaltenen Produkte. Man könnte sogar den Mehrgehalt an Sulfonsäuren gegenüber dem unveränderten Conchinin in Zusammenhang bringen mit dem geringen Sinken der Kurve, das von 2 bis 9 Stunden noch zu beobachten war; doch darf bei der Größe der bei diesen Untersuchungen möglichen Versuchsfehler auf diese weiter gehende Übereinstimmung wohl kein Gewicht gelegt werden.

### **B. Untersuchung mit konzentrierter Schwefelsäure.**

Auch diese Arbeit wurde eingeleitet durch Polarisationsversuche, die mit Vorproben angestellt wurden. Sie zeigten, daß die konzentrierte (96prozentige = 36normale) Schwefelsäure schon in der Kälte auf Conchinin einwirkt, im übrigen aber hatten die erhaltenen Kurven einen so komplizierten Verlauf, daß keine sicheren Schlüsse auf den Gang der Reaktion gezogen werden konnten. Statt des regelmäßigen Abfalles gegen die Abszissenachse, der bei den früheren Kurven zu beobachten war, sanken die bei der Behandlung des Conchinins

mit konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur erhaltenen zwar anfangs in ähnlicher Weise, hatten aber etwa nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden einen Minimumpunkt, von wo sie wieder langsam anstiegen, um nach 24 Stunden annähernd ebenso hohe Werte zu erreichen wie zur Zeit der ersten Ablesung. Außerdem erwies sich der Verlauf der Kurven als stark von der Temperatur abhängig; wurde z. B. die Lösung des Sulfats

*Grade (Rechtsdrehung; Rohrlänge 2 dm).*

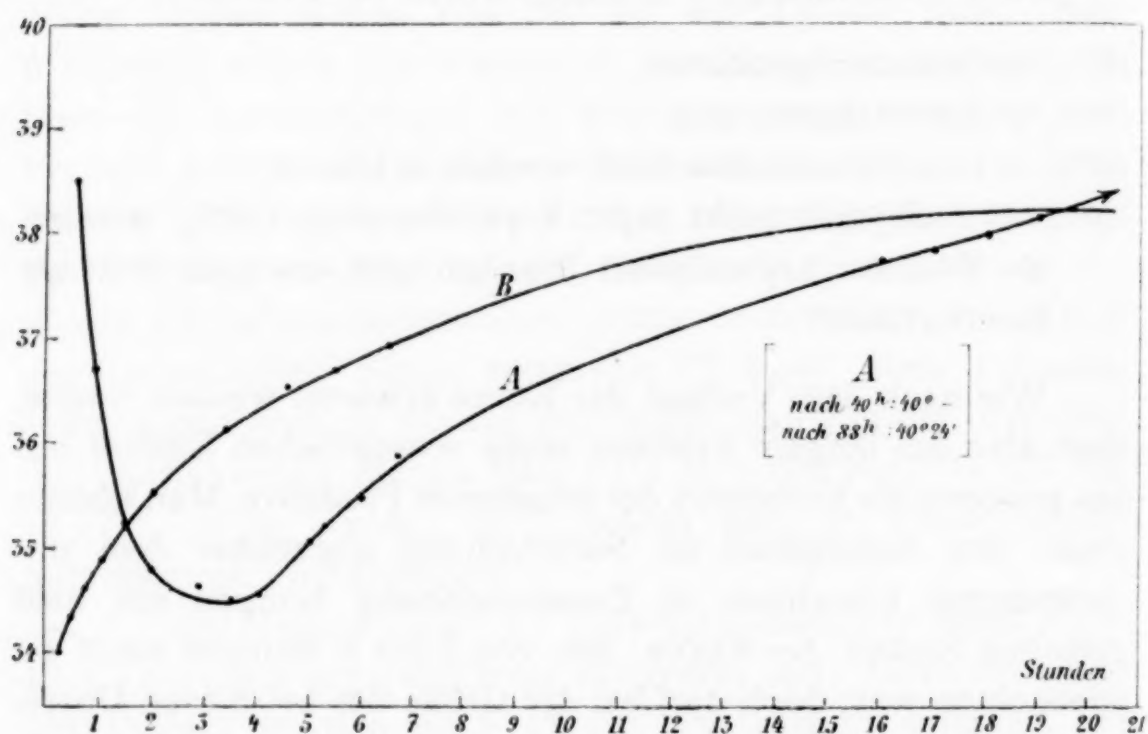


Fig. 2.

Änderung der Drehung des Conchinins durch konzentrierte Schwefelsäure,  
A bei Zimmertemperatur, B bei der Anfangstemperatur 40°.

in Schwefelsäure statt bei Zimmertemperatur bei 40° oder einer höheren Temperatur vorgenommen, so ergab gleich die erste Ablesung, die (etwa 15 Minuten nach dem Beginn des Lösens) vorgenommen werden konnte, einen tiefen Kurvenpunkt und von da an konnte überhaupt nur mehr ein Steigen der Kurve beobachtet werden (siehe Fig. 2).

Es sei gleich hier bemerkt, daß auch die Untersuchung der erhaltenen Umlagerungsprodukte keine Aufklärung über den sonderbaren Verlauf der Kurven gab. Die Verfolgung dieser



Frage scheint auch so lange wenig aussichtsreich, als nicht die Sulfonsäuren<sup>1</sup> näher untersucht und vor allem ihre spezifische Drehung in konzentrierter Schwefelsäure festgestellt worden ist.

#### 1.) Untersuchung bei Zimmertemperatur.

50 g Conchininbisulfat ( $= 0.101$  Mol) wurden in  $250\text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 46 Stunden stehen gelassen; sodann wurde unter guter Eiskühlung mit Ammoniak neutralisiert, die Base im Scheidetrichter in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde noch zweimal ausgeäthert, die ätherischen Lösungen vereinigt, zur Entfernung von Ammoniak und Sulfonsäuren mit geringen Mengen Wasser gewaschen und abdestilliert, worauf die Base amorph zurückblieb. Nachdem sie durch Erhitzen in einem Luftstrom von anhaftendem Ammoniak befreit war, wurde sie in wässrigem Alkohol gelöst und mit normaler Schwefelsäure titriert. Verbraucht wurden  $21.4\text{ cm}^3$ , was einem Gehalt an Base von  $0.021$  Mol  $= 20\%$  des Ausgangsmaterials entspricht.  $80\%$  waren daher in Sulfonsäuren übergegangen.

Da das Sulfat nicht zur Krystallisation zu bringen war, wurde die Base wieder mit Ammoniak abgeschieden, in wässrigem Alkohol aufgenommen und mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert. Nach dem Eindampfen und Erkalten schieden sich schöne weiße Krystalle ab; es wurden  $7\text{ g}$  Jodhydrat ( $= 15\%$  des Ausgangsmaterials) krystallisiert erhalten, die durch Umkrystallisieren aus Wasser und Bestimmen der Löslichkeit der einzelnen Fraktionen als einheitliches Produkt erwiesen wurden. Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge schieden sich braune ölige Tropfen ab, die auch nach längerem Stehen nicht krystallisierten.

---

<sup>1</sup> Diese scheiden sich zwar beim Eindampfen der ammoniumsulfathaltigen Flüssigkeit in schwarzen Klumpen ab und lassen sich auch mechanisch leicht von der Hauptmenge anhaftenden Ammonsulfats trennen; ihre weitere Untersuchung stößt aber auf große Schwierigkeiten (Skraup, Monatshefte für Chemie, 22, 171; Widmar, Monatshefte für Chemie, 22, 977).

Die Untersuchung des erhaltenen Jodhydrats zeigte zunächst, daß es frei von Krystallwasser war. Zwei Jodbestimmungen ergaben die Werte:

aus 0.5816 g Substanz 0.3019 g AgJ, entsprechend 28.06% J,  
aus 0.4110 g Substanz 0.2122 g AgJ, entsprechend 27.90% J,

während sich für  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ$  als Jodgehalt 28.07% berechnet.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Jodhydrat von unverändertem Conchinin oder das von Isoconchinin vorliegt, wurden folgende Bestimmungen vorgenommen.

#### Löslichkeitsbestimmungen im Thermostaten.

Eine gesättigte Lösung von 30° enthielt

in 19.2715 g Wasser 0.012 g Substanz,  
in 87.257 g Wasser 0.0473 g Substanz;

daraus ergibt sich als Wert für die Löslichkeit 1:1600, respektive 1:1850 (Pfannl gibt an für Conchininjodhydrat bei 30° 1:1200, dagegen für Isoconchininjodhydrat 1:260).

#### Krystallwasserbestimmungen.

Aus einem Teile des Jodhydrats wurde durch Kalilauge die Base frei gemacht, in wässrigem Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure neutralisiert; bei starkem Eindampfen schieden sich Krystalle ab, die abfiltriert und untersucht wurden.

0.6294 g Sulfat wogen nach dem Erhitzen auf 110° bis zum konstanten Gewicht 0.5968 g.

0.2883 g Sulfat wogen nach dem Erhitzen auf 110° bis zum konstanten Gewicht 0.2758 g.

Nach der Formel  $g_1 : g_2 = (746 + x) : 746$  erhält man als Gehalt des Mols an Krystallwasser im ersten Falle 40, im zweiten 35, was der Formel  $Co_2 \cdot H_2SO_4 + 2 H_2O$  entspricht (Conchininsulfat krystallisiert mit 2, Isoconchininsulfat mit 7 Molen Krystallwasser).

## Drehungsbestimmungen.

Gewichtsmenge des krystallwasserhaltigen Sulfats $g$	In Wasser gelöst zum Volumen $v$	Konzentration $k = \frac{g}{v}$	Rohrlänge $l$	Drehung $\alpha$	Spezifische Drehung $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot k}$
0.2623 g	27.5 cm <sup>3</sup>	0.00954	2 dm	+3° 14'	+169
0.1206	27.5	0.0044	2	+1° 38'	+185

(Conchininsulfat hat die spezifische Drehung  $[\alpha] = 179.5$ , Isoconchininsulfat  $[\alpha] = -35.5$ .)

## Schmelzpunktsbestimmung.

Aus dem Sulfat wurde mit Kalilauge wieder die Base in Freiheit gesetzt und der Schmelzpunkt bestimmt; es wurde gefunden  $S_K = 172^\circ$  (für Conchinin wird angegeben  $171.5^\circ$ , für Isoconchinin  $142^\circ$ ).

Aus diesen Bestimmungen ergab sich, daß das erhaltene Produkt das Jodhydrat von Conchinin war. Beim Behandeln von Conchinin mit konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur waren demnach

15% Conchinin unverändert geblieben und

80% in Sulfonsäuren übergeführt worden;

5% krystallisierten nicht als Jodhydrat und wurden nicht weiter untersucht.

## 2.) Untersuchung bei höherer Temperatur.

Wie schon erwähnt, ergibt die Bestimmung der optischen Drehung unmittelbar nach dem Lösen von Conchininbisulfat in konzentrierter Schwefelsäure von erhöhter Temperatur einen bedeutend geringeren Wert als nach dem Lösen in der Kälte. Es war von Interesse, zu untersuchen, ob diesem tiefen Punkte, von dem aus die Kurve kontinuierlich steigt, eine besondere Zusammensetzung des Gemisches entspricht und ob sich vielleicht ein Zwischenprodukt fassen ließe.

50 g Conchininbisulfat wurden mit 250 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von der Temperatur  $75^\circ$  übergossen (das Mengenverhältnis



von Base und Säure war also das gleiche wie bei dem früheren Versuch); sobald vollständige Lösung eingetreten war, was nach 10 Minuten der Fall war, wurde die Säure mit Ammoniak neutralisiert, die Base in der oben beschriebenen Weise ausgefällt, in Äther aufgenommen, nach dem Abdestillieren des Äthers in wässrigem Alkohol gelöst und mit Jodwasserstoffsäure titriert. Es wurden  $14 \text{ cm}^3$  normaler Säure verbraucht, entsprechend  $0.014 \text{ Mol}$ ; es waren also  $14\%$  Base unangegriffen geblieben und  $86\%$  Sulfonsäure gebildet worden.

Durch sukzessives Eindampfen der Lösung wurden zwei Fraktionen krystallisierten Jodhydrats (im ganzen  $5 \text{ g} = 10\%$ ) erhalten; ein geringer Teil der Lösung blieb wieder als nicht krystallisierbarer Sirup zurück. Aus beiden Fraktionen wurden die Basen in Freiheit gesetzt und der Schmelzpunkt bestimmt; es wurde gefunden  $S_K = 172^\circ$ , respektive  $S_K = 171^\circ$ , was also wieder auf Conchinin zutrifft, für dessen Vorhandensein auch ungefähre Löslichkeitsbestimmungen des Jodhydrats sprachen (Löslichkeit bei Zimmertemperatur geringer als  $1:1000$ ).

Beim Lösen von Conchininbisulfat in konzentrierter Schwefelsäure von  $75^\circ$  sind also

$10\%$  Conchinin unverändert geblieben und  
 $86\%$  in Sulfonsäuren verwandelt worden;

$4\%$  krystallisierten nicht als Jodhydrat und wurden nicht untersucht.

Obwohl also sofort nach dem Lösen neutralisiert wurde, hatten sich etwas mehr Prozent Sulfonsäuren gebildet als bei 46stündigem Stehen bei Zimmertemperatur. Doch haben beide Bestimmungen das gemeinsam, daß keine Umlagerungsprodukte erhalten wurden, und sie weichen auch in den Prozentzahlen nicht wesentlich voneinander ab.

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Resultate, die bei der Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf Conchinin gefunden wurden.

	25 normale Schwefelsäure		Konzentrierte Schwefelsäure	
	2 Stunden bei 100° (nach Pfannl)	9 Stunden bei 100°	46 Stunden bei Zimmertemperatur	10 Minuten bei 75°
Unverändertes Conchinin.....	26%	19	15	10
Sulfonsäuren .....	19	23	80	86
Isoconchinin .....	40	39	—	—
Nicht krystallisiert....	15	19	5	4

## II. Cinchonidin.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurde ein Cinchonidintetrasulfat der Firma Zimmer in Frankfurt verwendet, das nach den vorgenommenen Krystallwasser- und Schwefelsäurebestimmungen völlig der Formel  $\text{Cid} \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsprach. Durch Verwandlung in das neutrale Sulfat, Fällen mit Seignettesalz und Übersättigen des Filtrats mit Ammoniak wurde die Abwesenheit von Cinchonin konstatiert. Als Schmelzpunkt der Base wurde 210° gefunden.

Vorversuche, die angestellt wurden, um die Änderung des Drehungsvermögens unter der Einwirkung von Schwefelsäure festzustellen, ergaben, daß 25normale Schwefelsäure bei Zimmertemperatur in 17 Stunden noch gar nicht auf Cinchonidin einwirkt; beim Erhitzen auf 100° zeigte sich zuerst eine Abnahme der Linksdrehung, nach 10 bis 15 Minuten war der geringste Wert erreicht und von da an stieg die Drehung ununterbrochen, bis sie nach etwa 2 Stunden bei einem Werte, der höher als der zuerst beobachtete lag, konstant blieb. Auch hier sind also, wie beim Conchinin unter der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure, die Verhältnisse zu kompliziert, als daß man von vornherein einen Schluß auf die sich in der Lösung abspielenden Vorgänge hätte ziehen können (siehe die Kurve auf der nächsten Seite).

Bei der ersten Ausführung der eigentlichen Untersuchung wurden 52.6 g (= 0.1 Mol) Tetrasulfat in 176 cm<sup>3</sup> 25normaler

Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1.66 gelöst), so daß also auf jedes Gramm Base  $6\text{ cm}^3$  Säure kamen, und die Lösung 2 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt. Hierauf wurde unter guter Kühlung mit Ammoniak neutralisiert und, da ein Versuch ergab, daß die Base auch frisch gefällt in Äther sehr schwer löslich ist, durch einen Überschuß von Ammoniak die ganze Base in weißen amorphen Flocken abgeschieden und 12 Stunden stehen gelassen. Hierbei wurde sie feinpulverig und ließ sich recht

*Grade (Links-drehung; Rohrlänge 1 dm).*

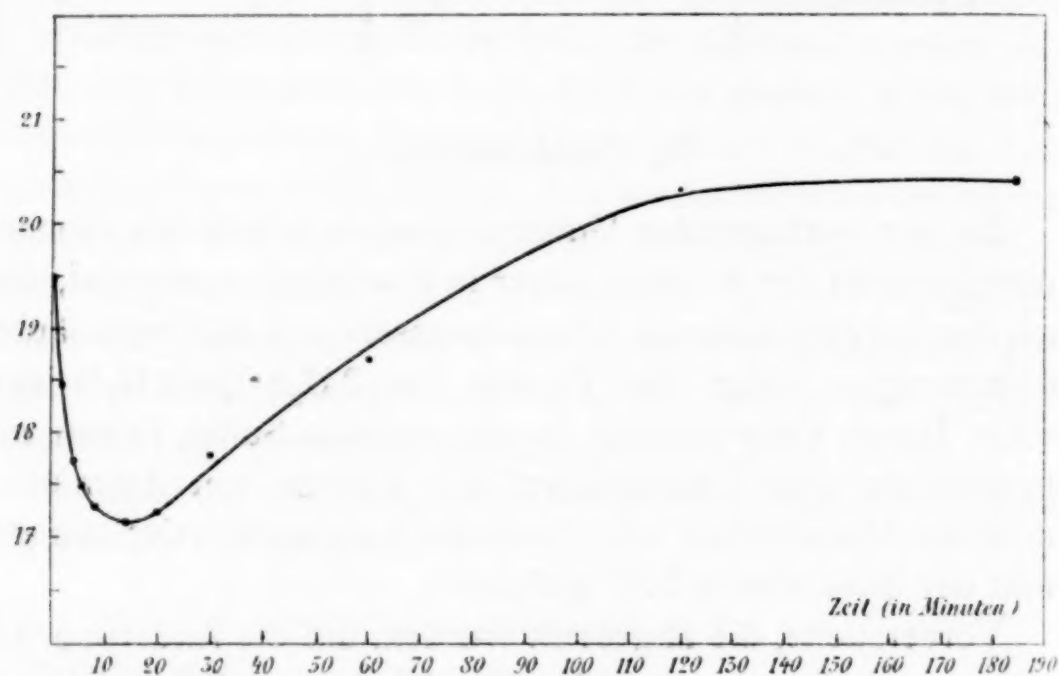


Fig. 3.

Änderung der Drehung des Cinchonidins durch 25 normale  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $100^\circ$ .

gut absaugen und mit Wasser waschen. Nach dem Trocknen wog sie  $27.5\text{ g}$ ; von den  $0.1\text{ Mol}$  ( $= 29.4\text{ g}$  Base) Ausgangsmaterial waren also noch  $93.6\%$  vorhanden;  $6.4\%$  waren in wasserlösliche Sulfonsäuren übergegangen. Bei einem zweiten Versuch, der mit  $105.2\text{ g}$  ( $= 0.2\text{ Mol}$ ) Tetrasulfat in ganz gleicher Weise ausgeführt wurde, waren nach dem Neutralisieren noch  $52\text{ g}$  trockener Base vorhanden; diesmal waren also  $88.5\%$  Base erhalten geblieben, folglich  $11.5\%$  Sulfonsäuren gebildet worden.

Ein Teil der Base wurde in der genau nötigen Menge Schwefelsäure gelöst und Seignettesalz zugegeben; es trat — auch beim Reiben mit dem Glasstab — keine Fällung ein,



ein Beweis, daß kein unverändertes Cinchonidin mehr vorhanden war. Nur in ganz konzentrierter Lösung des Sulfats entstand eine Trübung, die aber wahrscheinlich nicht durch Cinchonidintartrat, sondern durch Isocinchonidintartrat hervorgerufen wird, das nicht ganz so leicht löslich ist wie das Sulfat; denn auch die konzentrierte schwefelsaure Lösung des reinen Isocinchonidins gibt mit Seignettesalz eine Trübung bis Fällung. Es sei gleich hier erwähnt, daß es nicht gelungen ist, durch Eindampfen der Lösungen Krystalle von Isocinchonidinsulfat zu erhalten.

Die Base wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bis ihr Schmelzpunkt konstant blieb; da die Möglichkeit bestand, daß zwei in Alkohol verschieden leicht lösliche Basen vorliegen, wurden mehrere (sechs) Fraktionen gebildet — es blieb nur ein ganz geringer Rest stark braun gefärbter Mutterlauge zurück — und diese getrennt untersucht. Es zeigte sich aber zwischen der ersten und letzten Fraktion kein Unterschied; der Schmelzpunkt lag bei beiden zuerst in der Nähe von  $243^{\circ}$  (solange die Base unrein ist, färbt sie sich schon 10 bis  $15^{\circ}$  vor dem Sintern braun und schmilzt unscharf und unter starker Zersetzung, so daß keine genaue Bestimmung möglich ist) und stieg bei mehrfachem Umkrystallisieren sukzessive bis  $252^{\circ}$  (unkorr.). Dieses gleiche Verhalten der einzelnen Fraktionen sprach schon für die Einheitlichkeit der Substanz. Nochmaliges Umkrystallisieren hatte kein weiteres Steigen des Schmelzpunktes zur Folge; die Substanz blieb jetzt auch bis nahe an  $250^{\circ}$  ganz weiß und schmolz scharf bei  $252^{\circ}$  zu einer nur schwach gelb gefärbten Flüssigkeit; für ihre Reinheit sprachen auch ihr glänzend weißes Aussehen und die sehr gut ausgebildeten Krystalle (rhombische Plättchen mit abgestumpften Ecken), die unter dem Mikroskop zu sehen waren. Die so gereinigte Base zeigte in der von Hesse angegebenen »Chloroformmischung« bei einer Konzentration  $k = 0.02$  die spezifische Drehung  $[\alpha] = -128^{\circ}$ .

Zur weiteren Prüfung auf Homogenität wurde die Base zunächst ins Jodhydrat überführt; aus einigen Vorversuchen hatte sich nämlich ergeben, daß dieses Salz leicht zum Krystallisieren zu bringen ist, wenn man die Base in der geringsten

Menge wässriger Jodwasserstoffsäure löst, die neutral reagierende Flüssigkeit eindampft und erkalten läßt. Ein Titrieren der wässrig-alkoholsichen Lösung der Base mit Jodwasserstoffsäure hat sich als nicht so praktisch erwiesen, da das Jodhydrat aus einer alkoholhaltigen Lösung nicht so gut auskrystallisiert wie aus reinem Wasser. Allzuweit darf das Eindampfen aber auch hier nicht getrieben werden, da das Jodhydrat aus einer zu stark gesättigten Lösung nicht krystallinisch, sondern in öligen Tropfen ausfällt.

Die erste Fraktion des in schönen weißen Nadeln krystallisierenden Jodhydrats wurde aus heißem Wasser noch einmal umkrystallisiert, sodann in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Base mit Ammoniak ausgefällt; hierbei erscheint sie amorph. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol zeigte sie den Schmelzpunkt  $252^{\circ}$ ; eine Drehungsbestimmung ergab (bei einer Konzentration  $k = 0.018$ ) den Wert  $[\alpha] = -127^{\circ}$ . Die Übereinstimmung dieser Daten mit den vor der Umwandlung ins Jodhydrat gefundenen beweist die Einheitlichkeit der untersuchten Base.

Bei den Verbrennungen, die mit der vollständig gereinigten und getrockneten Base vorgenommen wurden, stimmten die für Wasserstoff und Stickstoff erhaltenen Prozentzahlen zufriedenstellend mit den für die Formel  $C_{19}H_{22}N_2O$  berechneten überein; der Kohlenstoffgehalt wurde aber stets um etwa 1% zu niedrig gefunden. Dem Vorgang von Skraup folgend, der beim Cinchonin dieselbe Erfahrung gemacht hat (Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch., Bd. LXXVIII, II. Abt.) wurde die Base nun nicht im Schiffchen verbrannt, sondern, mit Kupferoxyd gemischt, direkt ins Rohr eingefüllt; die Verbrennung wurde bei geschlossenem Hahne vorgenommen und erst am Schluß ein Sauerstoffstrom durchgeleitet. Die jetzt für Kohlenstoff erhaltenen Zahlen blieben nur mehr um wenige Zehntelprozent hinter den berechneten zurück, so daß man wohl dem Isocinchonidin die gleiche Zusammensetzung zuschreiben kann wie dem Cinchonidin. Auch die Analyse des Jodhydrats ergab mit der Formel  $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$  übereinstimmende Werte für den Prozentgehalt an Jod

**Resultate der Verbrennungen.**

Im offenen Rohre:

0·1807 g Substanz (Base):	0·5059 g CO <sub>2</sub> ,	0·1190 g H <sub>2</sub> O	1)
0·1769	0·4968	0·1172	2)
0·1626	0·4560	0·1071	3)

Im geschlossenen Rohre:

0·2097 g Substanz (Base):	0·5936 g CO <sub>2</sub> ,	0·1494 g H <sub>2</sub> O	4)
0·1779	0·5026	0·1291	5)

C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O.	Berechnet:	77·52% C,	7·54% H	
	Gefunden:	76·35	7·37	1)
		76·59	7·41	2)
		76·48	7·37	3)
		77·18	(7·97)	4)
		77·05	(8·12)	5)

(Bei den Verbrennungen im geschlossenen Rohre wurde der Wasserstoffgehalt naturgemäß etwas zu hoch gefunden.)

**Stickstoffbestimmung.**0·2148 g Substanz (Base): 18·6 cm<sup>3</sup> N (20°, 752 mm).

C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O.	Berechnet:	9·53% N.
	Gefunden:	9·98

**Analyse des Jodhydrats.**

(Die lufttrockene Substanz wurde bei 105° bis zum konstanten Gewicht erwärmt, wobei nur eine minimale, dem Entweichen der Luftfeuchtigkeit entsprechende Gewichtsabnahme stattfand.)

0·6500 g Substanz:	0·3574 g AgJ.	1)
0·6406	0·3567	2)

C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O.HJ.	Berechnet:	30·08 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> J.	
	Gefunden:	29·72	1)
		30·10	2)

**Zusammenstellung einiger Konstanten des Isocinchonidins.**

Die Base (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O) krystallisiert aus Alkohol in farblosen rhombischen Plättchen mit abgestumpften Ecken.

Korrigierter Schmelzpunkt  $S_K = 235·5°$ .

Sie löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und einem Gemisch beider, schwer in Äther.



Menge wässriger Jodwasserstoffsäure löst, die neutral reagierende Flüssigkeit eindampft und erkalten läßt. Ein Titrieren der wässerig-alkoholsichen Lösung der Base mit Jodwasserstoffsäure hat sich als nicht so praktisch erwiesen, da das Jodhydrat aus einer alkoholhaltigen Lösung nicht so gut auskrystallisiert wie aus reinem Wasser. Allzuweit darf das Eindampfen aber auch hier nicht getrieben werden, da das Jodhydrat aus einer zu stark gesättigten Lösung nicht krystallinisch, sondern in öligen Tropfen ausfällt.

Die erste Fraktion des in schönen weißen Nadeln krystallisierenden Jodhydrats wurde aus heißem Wasser noch einmal umkrystallisiert, sodann in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Base mit Ammoniak ausgefällt; hierbei erscheint sie amorph. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol zeigte sie den Schmelzpunkt  $252^{\circ}$ ; eine Drehungsbestimmung ergab (bei einer Konzentration  $k = 0.018$ ) den Wert  $[\alpha] = -127^{\circ}$ . Die Übereinstimmung dieser Daten mit den vor der Umwandlung ins Jodhydrat gefundenen beweist die Einheitlichkeit der untersuchten Base.

Bei den Verbrennungen, die mit der vollständig gereinigten und getrockneten Base vorgenommen wurden, stimmten die für Wasserstoff und Stickstoff erhaltenen Prozentzahlen zufriedenstellend mit den für die Formel  $C_{19}H_{22}N_2O$  berechneten überein; der Kohlenstoffgehalt wurde aber stets um etwa 1% zu niedrig gefunden. Dem Vorgang von Skraup folgend, der beim Cinchonin dieselbe Erfahrung gemacht hat (Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch., Bd. LXXVIII, II. Abt.) wurde die Base nun nicht im Schiffchen verbrannt, sondern, mit Kupferoxyd gemischt, direkt ins Rohr eingefüllt; die Verbrennung wurde bei geschlossenem Hahne vorgenommen und erst am Schluß ein Sauerstoffstrom durchgeleitet. Die jetzt für Kohlenstoff erhaltenen Zahlen blieben nur mehr um wenige Zehntelprozent hinter den berechneten zurück, so daß man wohl dem Isocinchonidin die gleiche Zusammensetzung zuschreiben kann wie dem Cinchonidin. Auch die Analyse des Jodhydrats ergab mit der Formel  $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$  übereinstimmende Werte für den Prozentgehalt an Jod

**Resultate der Verbrennungen.**

Im offenen Rohre:

0·1807 g Substanz (Base):	0·5059 g CO <sub>2</sub> ,	0·1190 g H <sub>2</sub> O	1)
0·1769	0·4968	0·1172	2)
0·1626	0·4560	0·1071	3)

Im geschlossenen Rohre:

0·2097 g Substanz (Base):	0·5936 g CO <sub>2</sub> ,	0·1494 g H <sub>2</sub> O	4)
0·1779	0·5026	0·1291	5)

C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O.	Berechnet:	77·52 <sub>0</sub> % C,	7·54 <sub>0</sub> % H	
	Gefunden:	76·35	7·37	1)
		76·59	7·41	2)
		76·48	7·37	3)
		77·18	(7·97)	4)
		77·05	(8·12)	5)

(Bei den Verbrennungen im geschlossenen Rohre wurde der Wasserstoffgehalt naturgemäß etwas zu hoch gefunden.)

**Stickstoffbestimmung.**0·2148 g Substanz (Base): 18·6 cm<sup>3</sup> N (20°, 752 mm).

C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O.	Berechnet:	9·53 <sub>0</sub> % N.
	Gefunden:	9·98

**Analyse des Jodhydrats.**

(Die lufttrockene Substanz wurde bei 105° bis zum konstanten Gewicht erwärmt, wobei nur eine minimale, dem Entweichen der Luftfeuchtigkeit entsprechende Gewichtsabnahme stattfand.)

0·6500 g Substanz:	0·3574 g AgJ.	1)
0·6406	0·3567	2)

C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O.HJ.	Berechnet:	30·08 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> J.
	Gefunden:	29·72            1)
		30·10            2)

**Zusammenstellung einiger Konstanten des Isocinchonidins.**

Die Base (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O) krystallisiert aus Alkohol in farblosen rhombischen Plättchen mit abgestumpften Ecken.

Korrigierter Schmelzpunkt  $S_K = 235·5°$ .

Sie löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und einem Gemisch beider, schwer in Äther.

Sie ist linksdrehend; im »Chloroformgemisch« (2 Volumen Chloroform, 1 Volumen 97prozentiger Alkohol) wurde beobachtet:

Abgewogene Substanzmenge $g$	Gelöst zum Volumen $v$	Konzentration $k = \frac{g}{v}$ (= Menge aktiver Substanz im Kubikzentimeter)	Rohrlänge $l$	Drehung $\alpha$	Spezifische Drehung $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot k}$
0.4907	25 $cm^3$	0.0196 (rund 0.02)	2 dm	—5° 00'	—128°
0.7483	25	0.0299 (rund 0.03)	2	—7 44	—129

Das Sulfat und Tartrat ist in Wasser leicht löslich.

Das Jodhydrat ( $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ$ ) krystallisiert ohne Krystallwasser in nadelförmigen farblosen Prismen.

Es schmilzt bei 225° (bei raschem Erhitzen etwas höher) unter plötzlicher starker Zersetzung.

Es ist im Chloroformgemisch linksdrehend, und zwar wurde beobachtet:

$g$	$v$	$k$	$l$	$\alpha$	$[\alpha]$
0.4998	25 $cm^3$	0.0200 (rund 0.02)	2 dm	—2° 20'	—58°
0.4394	14.5	0.0303 (rund 0.03)	2	—3 32	—58

Zum Schluß sei es mir gestattet, in warmer Dankbarkeit meines verehrten Lehrers, Hofrat Skraup, zu gedenken, unter dessen Leitung ich diese Arbeit ausgeführt habe. Sie sollte einen Teil jener methodischen Untersuchungen bilden, die seit vielen Jahren im Skraup'schen Laboratorium über die Chinaalkaloide angestellt wurden und deren letzter Zweck die sichere Aufklärung der Strukturverhältnisse dieser Basen war, ein Problem, das Skraup während der ganzen Zeit seiner wissenschaftlichen Tätigkeit beschäftigte, das völlig zu lösen, ihm aber nicht mehr vergönnt war.



# Über die elektrische Leitfähigkeit und das Verhalten des Diamanten bei hohen Temperaturen

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1911.)

## I. Die elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen.

Bei Zimmertemperatur oder wenig erhöhter Temperatur ist Diamant Nichtleiter. P. Artom<sup>1</sup> hat den Widerstand bei 15° gemessen und als Mittel von Beobachtungen an 30 verschiedenen Steinen Werte für  $W$  zwischen  $1.183177 \times 10^{12}$  und  $0.1280370 \times 10^{12}$  gefunden; das ist der Widerstand des gewöhnlichen Glases.

Für Graphit existieren zahlreiche Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß der Widerstand sehr gering ist; so bestimmte Muroaka den Widerstand für  $1 \text{ cm}^2$  zu

$$\Omega = 0.00122 (1 - 0.000739 \Theta + 0.000000273 \Theta^2).$$

J. Königsberger<sup>2</sup> hat aus Messungen von O. Reichenhein den Widerstand durch die Formel

$$\Omega = 0.00295 (1 + 0.00278 \Theta - 0.00000865 \Theta^2)$$

ausgedrückt. Trotzdem nun der Widerstand wie bei Metallen sehr klein ist, verhält sich Graphit doch nicht ganz wie ein

<sup>1</sup> Atti R. Acc. Torino, 37, 475 (1902).

<sup>2</sup> Jahrb. d. Radioaktivität etc., 4, 186 (1907).

Sie ist linksdrehend; im »Chloroformgemisch« (2 Volumen Chloroform, 1 Volumen 97prozentiger Alkohol) wurde beobachtet:

Abgewogene Substanzmenge $g$	Gelöst zum Volumen $v$	Konzentration $k = \frac{g}{v}$ (= Menge aktiver Substanz im Kubikzentimeter)	Rohrlänge $l$	Drehung $\alpha$	Spezifische Drehung $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot k}$
0.4907	25 $cm^3$	0.0196 (rund 0.02)	2 dm	—5° 00'	—128°
0.7483	25	0.0299 (rund 0.03)	2	—7 44	—129

Das Sulfat und Tartrat ist in Wasser leicht löslich.

Das Jodhydrat ( $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ$ ) krystallisiert ohne Krystallwasser in nadelförmigen farblosen Prismen.

Es schmilzt bei 225° (bei raschem Erhitzen etwas höher) unter plötzlicher starker Zersetzung.

Es ist im Chloroformgemisch linksdrehend, und zwar wurde beobachtet:

$g$	$v$	$k$	$l$	$\alpha$	$[\alpha]$
0.4998	25 $cm^3$	0.0200 (rund 0.02)	2 dm	—2° 20'	—58°
0.4394	14.5	0.0303 (rund 0.03)	2	—3 32	—58

Zum Schluß sei es mir gestattet, in warmer Dankbarkeit meines verehrten Lehrers, Hofrat Skraup, zu gedenken, unter dessen Leitung ich diese Arbeit ausgeführt habe. Sie sollte einen Teil jener methodischen Untersuchungen bilden, die seit vielen Jahren im Skraup'schen Laboratorium über die Chinaalkaloide angestellt wurden und deren letzter Zweck die sichere Aufklärung der Strukturverhältnisse dieser Basen war, ein Problem, das Skraup während der ganzen Zeit seiner wissenschaftlichen Tätigkeit beschäftigte, das völlig zu lösen, ihm aber nicht mehr vergönnt war.

# Über die elektrische Leitfähigkeit und das Verhalten des Diamanten bei hohen Temperaturen

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1911.)

## I. Die elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen.

Bei Zimmertemperatur oder wenig erhöhter Temperatur ist Diamant Nichtleiter. P. Artom<sup>1</sup> hat den Widerstand bei 15° gemessen und als Mittel von Beobachtungen an 30 verschiedenen Steinen Werte für  $W$  zwischen  $1.183177 \times 10^{12}$  und  $0.1280370 \times 10^{12}$  gefunden; das ist der Widerstand des gewöhnlichen Glases.

Für Graphit existieren zahlreiche Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß der Widerstand sehr gering ist; so bestimmte Muroaka den Widerstand für  $1 \text{ cm}^3$  zu

$$\Omega = 0.00122 (1 - 0.000739 \Theta + 0.000000273 \Theta^2).$$

J. Königsberger<sup>2</sup> hat aus Messungen von O. Reichenhein den Widerstand durch die Formel

$$\Omega = 0.00295 (1 + 0.00278 \Theta - 0.00000865 \Theta^2)$$

ausgedrückt. Trotzdem nun der Widerstand wie bei Metallen sehr klein ist, verhält sich Graphit doch nicht ganz wie ein

<sup>1</sup> Atti R. Acc. Torino, 37, 475 (1902).

<sup>2</sup> Jahrb. d. Radioaktivität etc., 4, 186 (1907).



Metall, denn der Widerstand nimmt mit der Temperatur ab; von  $\Theta = -185^\circ$  bis  $\Theta = +191^\circ$  nahm der Widerstand von  $0.00428 \Omega$  bis  $0.00220 \Omega$  ab.

Ein Eingehen auf dieses Thema ist jedoch hier nicht am Platze.

Es war nun von Wichtigkeit, auch für Diamant die Elektrizitätsleitung bei hohen Temperaturen zu messen. Ich habe dabei dieselbe Methode angewendet wie bei meinen früheren Messungen,<sup>1</sup> auch hier Platinelektroden gebraucht und den Widerstand mittels der Wheatstone'schen Brücke gemessen. Wegen des schwierig zu erhaltenden Kontaktes ist eine Messung erst von  $800^\circ$  an möglich, da eben die Methode nur für die Bestimmung des Widerstandes bei hohen Temperaturen besonders geeignet ist.

Die Versuche wurden teilweise in einer Stickstoffatmosphäre, teilweise in einer Wasserstoffatmosphäre im Heraeusofen ausgeführt, wobei sich der Diamant in einem Porzellan- oder Quarzrohr, welches in den Ofen eingeführt wird, befand; das Rohr ragt genügend aus dem Ofen heraus und wird durch vergipste Korke verschlossen; das Gas wird durch Schwefelsäure getrocknet.

Für Stickstoffentwicklung wurde der in Bomben verkäufliche Stickstoff verwandt, der zuerst durch Kupfer geleitet wird, um den Sauerstoff abzugeben; freilich erhält man nicht mit Sicherheit ganz reinen Stickstoff.

Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure dargestellt.

Als Elektroden dienen Platinelektroden, welche aus dem Ofen herausragen und mit der Wheatstone'schen Brücke verbunden sind.<sup>2</sup>

Die Zahlen, welche ich beim Erhitzen im Stickstoffstrom fand, sind in folgender Tabelle angeführt, doch ist zu bemerken, daß die Temperaturzahlen um zirka  $20^\circ$  zu hoch sind, da das Thermoelement an der Außenseite des Quarzrohres angebracht war.

---

<sup>1</sup> Diese Sitzungsber., 119, 49 (1910).

<sup>2</sup> Vgl. C. Doelter, diese Sitzungsber., 119, 49 (1910).

Zeit <i>t</i>	Temperatur <i>θ</i>	Widerstand in <i>Ω</i>
4 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup>	880°	490.000
—	930	240.000
4 35	980	115.000
4 45	1030	70.000
4 55	1080	35.200
5 15	1130	10.400
5 20	1180	5.240
5 40	1240	3.300
5 —	1120	19.400
5 50	1070	25.700
6 —	980	54.500

Die Platte hatte eine Fläche von  $0.6 \text{ cm}^2$  und eine Dicke von  $0.95 \text{ mm}$ .

Diese Zahlen sind aber nur von geringem Werte, da es sich zeigte, daß die Platte angegriffen worden war, wahrscheinlich infolge eines kleinen Sauerstoffgehaltes; sie war zwar nicht dünner geworden, aber der Fläche nach kleiner und korrodiert; jedenfalls geht aus dem Versuch hervor, daß der Widerstand mit der Temperatur bedeutend abnimmt.

Der zweite Versuch wurde in Wasserstoffgas ausgeführt und war nach dem Versuch konstatiert worden, daß die Fläche sich nicht verringert hatte. Nur am Rande der Platte war eine kleine Korrosion eingetreten (vgl. p. 279). Die Dicke der Platte betrug  $0.71 \text{ mm}$ , die Fläche  $0.084 \text{ cm}^2$ .

<i>θ</i>	<i>W</i> (beobachtet)	<i>W</i> <sub>1</sub> (umgerechnet)	Anmerkung
950° C.	490.000 <i>Ω</i>	58.800 <i>Ω</i>	Um den Widerstand eines Kubikzentimeters zu erhalten, sind die Zahlen <i>W</i> <sub>1</sub> mit 10 zu multiplizieren.
1000	323.000	38.800	
1050	240.000	28.800	
1100	95.000	11.400	
1150	12.200	1.460	
1200	4.800	580	
1220	3.100	370	
1240	2.660	320	
1260	7.750	930	
1270	6.260	780	
1280	5.380	650	
1290	4.930	590	

$\theta$	$W$ (beobachtet)	$W_1$ (umgerechnet)	Anmerkung
Abkühlung			
1260° C.	5.050 $\Omega$	610 $\Omega$	
1220	6.670	800	
1100	105.000	12.600	
1050	$\infty$	$\infty$	

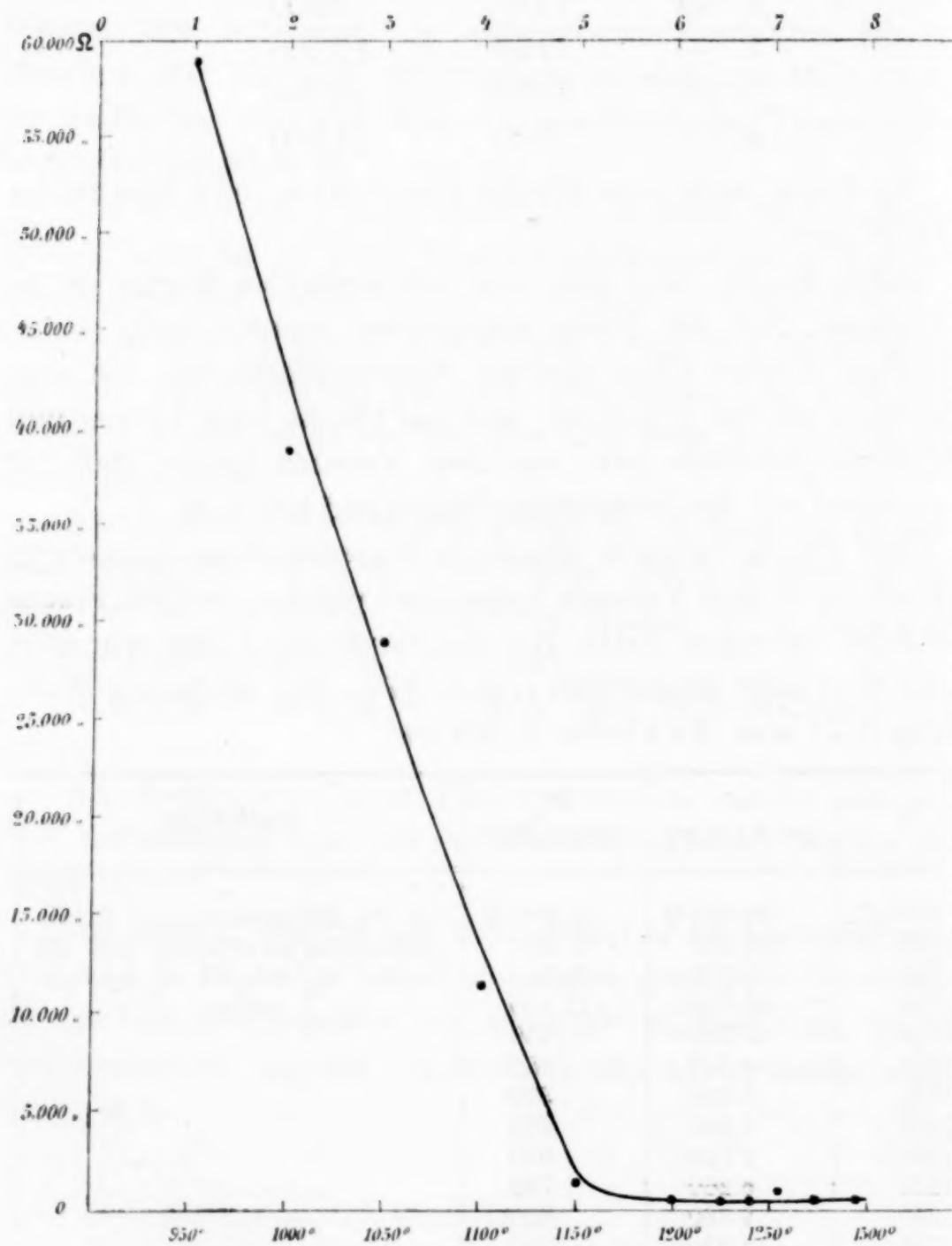


Fig. 1.



Der Versuch wurde zweimal wiederholt, doch war das erste Mal durch einen kleinen Unfall die Messung weniger genau. In der Tabelle sind  $W$  der beobachtete Widerstand,  $W_1$  der auf eine Platte von  $1\text{ cm}^2$  und  $1\text{ mm}$  Dicke umgerechnete Widerstand.

Die Kurve fällt wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, mit steigender Temperatur, und zwar ganz regelmäßig bis  $1240^\circ$ ; bei

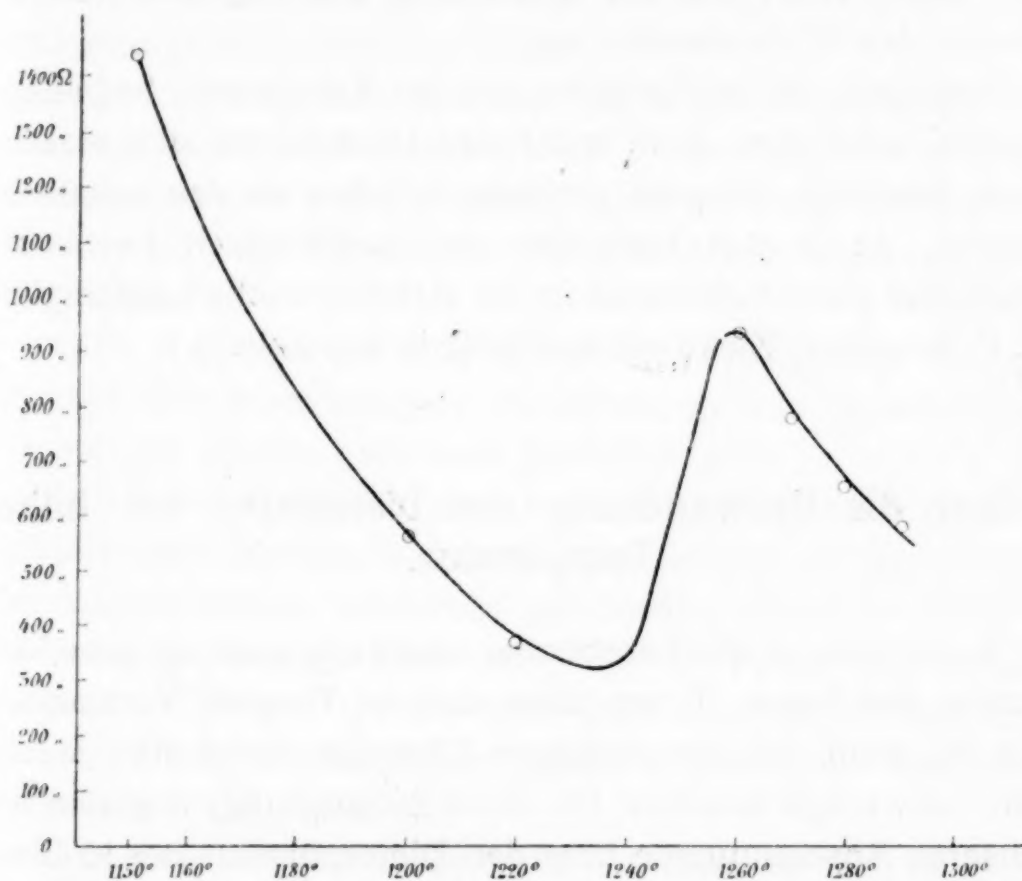


Fig. 2.

$1260^\circ$  wurde eine ganz beträchtliche Erhöhung beobachtet jedoch fällt der Widerstand gleich wieder, hatte aber bei  $1290^\circ$  noch immer einen höheren Wert. Ein Grund für dieses Verhalten ist nicht ersichtlich, da die Platte, wie sich nach dem Herausnehmen ergab, nicht angegriffen oder umgewandelt war, nur die Kanten waren dunkel geworden und am Rande war eine ganz unbedeutende Ätzung an einer Stelle zu beobachten; es kann dies übrigens nicht mit der Erhöhung des Widerstandes zusammenhängen. Das Verhalten erinnert an das des Quarzes, welcher bis  $700^\circ$  ein Minimum zeigt, dann wieder eine Vergrößerung des Widerstandes und

schließlich wieder ein allmähliches Abfallen; bei diesem Mineral ist das durch Einschlüsse von Natriumsilikat, welches dissoziiert wird, erklärlich. Ob hier die eigentümliche Erhöhung in der Natur des Diamanten selbst liegt oder etwa durch den Wasserstoff verursacht ist, welcher auf den Platinelektroden okkludiert wird, läßt sich nicht entscheiden. Fig. 2 gibt im vergrößerten Maßstabe die Änderung des Widerstandes zwischen  $1200^{\circ}$  und  $1290^{\circ}$ . Bei der Abkühlung tritt regelmäßiges Anwachsen des Widerstandes ein.

Trotzdem die Leitfähigkeit mit der Temperatur bedeutend zunimmt, wird man doch nicht den Diamant zu den elektrolytisch leitenden Körpern rechnen, sondern zu den metallisch leitenden, da ja das Verhalten der Leitfähigkeit bei hoher Temperatur nicht beweisend ist für elektrolytische Leitfähigkeit (vgl. C. Doelter, Elektrizitätsleitung in Krystallen).<sup>1</sup>

## II. Über die Umwandlung des Diamanten bei hoher Temperatur.

Es ist eine in alle Lehrbücher übergegangene Angabe, daß Diamant bei hoher Temperatur sich in Graphit verwandelt. Beim Studium der einschlägigen Literatur findet man jedoch kaum vollwertige Beweise für diese Behauptung, obgleich sie ja unseren Anschauungen über den Dimorphismus des Kohlenstoffes, für welchen Graphit die bei hohen Temperaturen stabile Modifikation ist, entspricht.

Es ist auch die Behauptung aufgestellt worden, daß der im Meteoreisen vorkommende Cliftonit eine Paramorphose von Graphit nach Diamant sei,<sup>2</sup> während Haidinger eine ähnliche Pseudomorphose als solche von Graphit nach Schwefelkies deutete.

Nach Betrachtung der betreffenden Stücke kann ich nur sagen, daß mir kein einziger Grund dafür zu sprechen scheint, den Cliftonit als Pseudomorphose nach Diamant anzusehen.

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> A. Brezina, Annalen des naturh. Hofmus. Wien, 4, 102 (1889).

Versuche über das Verhalten des Diamanten bei hohen Temperaturen liegen in großer Menge vor, aber die Resultate stimmen nicht nur untereinander nicht überein, sondern widersprechen sich sogar. Wir wollen uns mit der wichtigsten Frage beschäftigen, ob bei hohen Temperaturen eine molekulare Umwandlung des Diamanten in Graphit stattfindet oder ob die beobachtete Schwärzung anderen Ursachen ihre Entstehung verdankt. Daß in vielen Fällen eine solche Schwärzung eintritt, dürfte genügend sichergestellt sein.

Schwärzung des Diamanten ist schon vor langer Zeit beobachtet worden. So ließ Franz I. im Jahre 1751 einen Diamanten mittels eines Brennsiegels teilweise verbrennen, wobei der Rest des Diamanten sich außen und innen schwarz gefärbt hatte.<sup>1</sup>

Auch Guyton de Morveau<sup>2</sup> hat 1799 einen Diamant vermittle des Brennsiegels verbrannt; in dem ersten Augenblick soll der Diamant schwarz geworden sein.

Fourcroy<sup>3</sup> erzählt, daß im Jahre 1782 Diamanten in Kapellen unter Muffeln verbrannt wurden und als der Versuch unterbrochen wurde, »rußartig« geschwärzt waren.

Dann existieren Versuche von Murray, Macquer, Silliman, Clarke, welche über eine ähnliche Schwärzung berichten. Diese Versuche sind bereits in Gmelin's Handbuch der Chemie, 1843, erwähnt.

Jacquelain<sup>4</sup> beobachtete, daß der Diamant sich im Lichtbogen in eine schwarze, sehr harte, coaksähnliche Substanz verwandelt, deren Dichte 2.6778 war; er glaubt, daß der Diamant geschmolzen war. Das niedere spezifische Gewicht spricht für eine, wenn auch nicht vollständige Umwandlung in Kohle oder Graphit; dagegen wurde beim Verbrennen im Knallgasgebläse Diamant nicht geschwärzt.

Morren<sup>5</sup> schob Diamanten in einem kleinen Schiffchen in eine Platinröhre, durch welche Leuchtgas strich, und erhitzte

<sup>1</sup> A. v. Schrötter, diese Sitzungsber., 63, 465 (1871).

<sup>2</sup> Nach A. Petzhold, Naturgeschichte des Diamants, Dresden 1842, 14.

<sup>3</sup> Nach Petzhold.

<sup>4</sup> Ann. d. Chim. et Phys., 3, 20, 468 (1847).

<sup>5</sup> C. R., 70, 992 (1870).



auf Weißglut. Die Diamanten waren an der Oberfläche geschwärzt, beim Erhitzen derselben auf Platinblech verschwand jedoch diese Schwärzung. Übrigens schwärzt, wie ich fand, Leuchtgas auch viele andere Mineralien.

G. Rose<sup>1</sup> hat mit W. Siemens Diamanten bei Abschluß der Luft erhitzt und erhielt bei der Schmelztemperatur des Roheisens keine Veränderung, bei jener des Stabeisens war Schwärzung beobachtet worden, es war aber nur eine »haardicke Schichte« an der Oberfläche, die abfärbend war.

Bei der Erhitzung unter Zutritt der Luft in einer Muffel fand G. Rose keine Schwärzung, ebensowenig wie bei der Verbrennung vor dem Lötrohr.

Bei der Verbrennung erhielt er regelmäßige dreieckige Ätzfiguren, die dem Oktaeder entsprechen.

G. Rose glaubt, daß die Schwärzung durch Umwandlung in Graphit hervorgebracht sei, hat jedoch keine nähere Untersuchung der Substanz vorgenommen.

A. v. Schrötter<sup>2</sup> hat, durch die Mitteilung von Morren veranlaßt, mehrere Versuche ausgeführt. Ein Diamant wurde in einem hessischen Tiegel, mit Magnesia gefüllt, in einem zweiten Tiegel mit Graphit umgeben und in einem Porzellanofen erhitzt; er war unverbrannt und ohne die geringste Schwärzung geblieben. In einem anderen Falle war der Diamant in Platinblech eingewickelt; das Platin schmolz, der Diamant zeigte im Innern schwarze Streifen wie Dendriten und war auch oberflächlich geschwärzt (vgl. p. 284).

Schrötter glaubt, daß sich hier Ruß gebildet hatte; das Platin hatte Kohlenstoff aufgenommen. Der Diamant hatte aber seine Dichte nicht geändert, es ist also keine Umwandlung eingetreten.

W. Luzzi<sup>3</sup> hat den schwarzen Stoff, welcher bei der Erhitzung des Diamanten sich bildet, untersucht; er konstatierte, daß es kein Graphit war, da er die charakteristische Graphitreaktion nicht gab.

---

<sup>1</sup> Monatsber. Berliner Akad., 1872, 685.

<sup>2</sup> Diese Sitzungsber., 63, 464 (1872).

<sup>3</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 25 (1892).

H. Moissan ist der erste, welcher die Angabe, daß Graphit sich bildet, einigermaßen unterstützt. Er verbrannte im Lichtbogen Diamant und erhielt Graphitblättchen; es ist jedoch meiner Ansicht nach auch möglich, daß sich der Graphit nicht direkt umgewandelt, sondern auch neu gebildet habe.

»Bei zahlreichen Versuchen«, sagt H. Moissan,<sup>1</sup> »hatte ich Gelegenheit, rohe oder geschliffene Diamanten, umgeben von einer Kohlenmuffe, bis nahe 2000° in dem Sauerstoffgebläse zu erhitzen. Unter diesen Umständen bedeckte sich Diamant manchmal mit einer schwarzen anhaftenden Schichte, welche langsam in dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure verschwindet. Graphit habe ich nie erhalten.«

M. Bertholet<sup>2</sup> konstatierte bei ähnlichen Versuchen Umwandlung in Kohle.

Ch. A. Parsons und Alan A. Campbell Swinton<sup>3</sup> haben einen Diamanten in den Brennpunkt eines Kathodenstrahlenbüschels gelegt, wobei er sich in Coaks verwandelte; die Temperatur wurde mit dem optischen Pyrometer zu 1890° bestimmt; sie bemerken, daß sich sehr viel Gase entwickelten und daß der Diamant sich stark aufblähte. Leider wurde das Umwandlungsprodukt nicht untersucht.

---

Den auf Befehl Kaisers Franz I. in Florenz teilweise verbrannten Diamanten, der im Naturhistorischen Hofmuseum in Wien erliegt, konnte ich genauer betrachten, ebenso wie die zwei, welche A. v. Schrötter 1871 zu seinen Experimenten dienten. Am meisten angegriffen war der ziemlich große Stein, der 1751 erhitzt wurde, trotzdem zeigt er noch einen Teil der Schliffflächen und die scharfen Kanten. Das Aussehen des Steines ist dunkelgrau mit Spur von gelblichem Stich. Die unversehrten Flächen zeigen einen etwas matten, metallartigen Glanz, von dem des geschliffenen Diamanten abweichend, sie

---

<sup>1</sup> Der elektrische Ofen, 146 (Berlin 1897).

<sup>2</sup> Ann. chim. et phys., 29, 441 (1903).

<sup>3</sup> Proc. Roy. Soc., 80, A. 184 (1907).

sind nicht mit einer schwarzen Schicht bedeckt, wie man auf den ersten Blick glauben könnte.

Der angegriffene Teil ist konkav, es haben sich größere oder kleinere dunkle Vertiefungen gebildet, die schwarz sind, aber offenbar nur an der Oberfläche; auch erheben sich kleine Bläschen auf der dunklen Oberfläche; auch hier ist eine eigentliche stärkere Umwandlung nicht zu sehen, namentlich im Innern nicht.

Die Steine, welche v. Schrötter behandelte, sind ähnlich, aber viel weniger dunkel, mehr hellgrau mit gelblichem Stich; auch hier ist ein großer Teil der Schliffflächen sehr gut erhalten, an einzelnen Stellen sind dunkle Vertiefungen, manchmal sieht man kleine Bläschen; eine Umwandlung in

Graphit liegt nicht vor und ist die Korrosion nur ganz oberflächlich eingetreten.



Fig. 3.

Ferner enthält die Schale, in welcher die eben beschriebenen Diamanten enthalten sind, noch zehn kleine geschliffene Steine, die nach dem alten Katalog des Museums gleichzeitig mit dem erstgenannten großen in Florenz mit dem Brennspiegel behandelt wurden.

Dieselben waren matt geworden, graugelb bis milchweiß, aber nicht schwarz; sie haben keine stark glänzenden Flächen, auf diesen erscheinen kleine Löcher. Einer derselben zeigt eine Art Faserstruktur und außen ist er ganz ausgefranst, dem Anschein nach brüchig; er zeigt eine radiaalfaserige Struktur. Sein spezifisches Gewicht entspricht ungefähr dem des Diamanten, er scheint an Konsistenz sehr verloren zu haben (Fig. 3).

Alle diese Steine zeigen, daß eine Umwandlung in Graphit in diesen Fällen nicht stattgefunden hat.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß eine wirkliche Graphitbildung nur in dem Falle der Erhitzung im Lichtbogen konstatiert wurde (p. 283), wobei aber die Möglichkeit vorliegt,



daß bei unvollkommener Verbrennung eine Neubildung von Graphit entstand. Bei den übrigen Versuchen fehlt irgendein Beweis für die Ansicht, daß Graphit vorliegt; übrigens hat eine große Zahl der erwähnten Beobachter sich für amorphe Kohle, als dem bei der Umwandlung erzeugten Stoff, entschieden.

Vor kurzem haben W. Vogel und G. Tammann<sup>1</sup> mehrere sehr interessante Versuche ausgeführt, wobei zum ersten Mal auch die Temperaturen bestimmt wurden.

W. Vogel und G. Tammann erhitzen Diamant während 5 Minuten auf 1500° im Magnesiumrohr und erhielten eine geringe Schwärzung; als sie durch 40 Minuten bis 1700° erhitzen, war der größte Teil des Diamanten in Graphit umgewandelt, wahrscheinlich war die Atmosphäre nicht frei von Sauerstoff gewesen.

Als sie, um den Abschluß von Luft und Kohlensäure zu bewirken, ein Stück Diamant in einem der Verbindung  $\text{CaSiO}_3$  entsprechenden Gemisch von Kalk und Sand im Kohlenrohr einbetteten und 5 Minuten auf 1600° erhitzen, war der Diamant äußerlich geschwärzt. Vogel und Tammann halten das Umwandlungsprodukt für Graphit, doch wurde es nicht näher untersucht (vgl. p. 293).

Um den Diamanten längere Zeit bei 1200° zu erhalten, wurde er in ein glasiertes Porzellanröhrchen von 2 mm Durchmesser eingeschmolzen. Nach 24 Stunden war der Diamant an der Oberfläche mit einer graphitähnlichen Substanz bedeckt; die erhaltenen Figuren sind den von G. Rose<sup>2</sup> erhaltenen Ätzfiguren sehr ähnlich, es sind dreieckige Figuren wie jene.

In einem anderen Falle war schon bei 1000°, auf welche Temperatur 24 Stunden lang erhitzt worden war, eine sehr geringe Schwärzung eingetreten, die nach 96 Stunden sich nicht vergrößert hatte; ein zweiter Diamant blieb unversehrt.

Vogel und Tammann haben aber nicht wie Jacquelin, Moissan und Luzi eine vollständige Untersuchung

<sup>1</sup> Zeitsch. für physik. Chemie, 69, 600 (1910).

<sup>2</sup> Monatsber. Berliner Akad., 1872, 685.

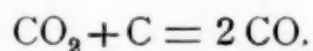
des schwarzen Stoffes vorgenommen; auch wäre es notwendig gewesen, das spezifische Gewicht bei dem Versuch im Magnesiumrohr festzustellen, um schließen zu können, ob die Veränderung eine weitgehende war oder nur eine oberflächliche wie bei den anderen Versuchen; nach ihren Berichten zu urteilen, scheint es sich in mehreren Fällen vielleicht nur um Korrosionen zu handeln, in manchen um weitergehenden Angriff.

Eigene Versuche. Ich habe seit zwei Jahren eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, um die Umwandlung von Diamant in Graphit zu beobachten und dabei teils rasche Temperatursteigerung wie auch langsame eintreten lassen und teils stundenlang, teils nur kurz erhitzt, um zu beobachten, ob dies einen Einfluß habe.

Da bei Luftzutritt Korrosion, eventuell Verbrennung stattfindet, so war ich bestrebt, den Diamanten möglichst vor Luftzutritt zu schützen, was dadurch erreichbar ist, daß man den Versuch in Gasen ausführt, die die Verbrennung verhindern, oder ihn mit Substanzen umgibt, die denselben Zweck erreichen.

Dabei kommt aber die zweite Schwierigkeit, welche darin besteht, daß ein Teil dieser Stoffe Diamant angreift. Ich will zuerst das Verhalten des Diamanten in Gasen besprechen. Zur Untersuchung eignet sich besonders Wasserstoff, auch Stickstoff, allerdings nur, wenn er rein ist; sobald er aber Spuren von Sauerstoff enthält, wird der Diamant bei hohen Temperaturen angegriffen; in Kohlensäure wird er stark angegriffen.

Kohlensäure. Bereits Jacquelin und A. H. v. Baumhauer<sup>1</sup> haben beobachtet, daß Diamant von Kohlensäure angegriffen wird. Letzterer glaubt an eine Reduktion von Kohlendioxyd; in der Tat haben wir die Formel:



Die Reaktion ist reversibel (vgl. die Arbeiten von R. Schenck und Heller<sup>2</sup>).

---

<sup>1</sup> Ann. der Physik, (3), 1, 173 (1877).

<sup>2</sup> Berl. chem. Ber., 38, 4027 (1905).

Meiner Ansicht nach liegt vielleicht auch eine Dissoziation des Kohlendioxyds vor, bei welcher sich etwas Sauerstoff bildete, welcher den Diamanten angriff. Das Verhalten wurde sowohl bei Bruchstücken von Diamant in einer im Heraeusofen bei  $1350^{\circ}$  erhitzten Röhre beobachtet, bei welchem Versuch der Diamant fast vollkommen verbrannte, als auch unter dem Heizmikroskop; hier ließ sich sehr gut beobachten, wie die einzelnen Diamantbruchstücke sich rundeten und kleiner wurden. Nach dem Versuch wurden die Bruchstücke, die übrig geblieben waren, unverändert befunden; sie sind jedoch kleiner geworden. Der Verbrennungsprozeß geht so vor, daß die Umrisse der Steine sich parallel verschieben und bei Beibehaltung der äußeren Form kleiner werden. Irgendwelche andere Erscheinungen, wie Schwärzung, wurden nicht wahrgenommen. Die Höchsttemperatur war  $1250^{\circ}$  gewesen.



Fig. 4.

Im Wasserstoffstrom wurden mehrere Versuche ausgeführt, bei welchen Temperaturen zwischen  $1300^{\circ}$  bis  $1550^{\circ}$  durch mehrere Stunden eingehalten wurden. Die Versuche wurden im Heraeusofen ausgeführt, in einem Porzellan- oder Quarzrohr, welches in die Heizröhre eingeschoben wird. Der Diamant wurde auf eine Unterlage von Kohle oder auch Thoriumoxyd gelegt. Es erfolgte nur eine ganz unbedeutende Bräunung und keine Spur von Graphitbildung, was zeigt, daß Diamant bis  $1550^{\circ}$  existenzfähig ist.

Jene Diamantplatte, welche bei der Untersuchung der Leitfähigkeit gedient hatte, war nur auf der Querseite an den Rändern schwach korrodiert, während die Platte auf der Längsfläche unverändert war. Fig. 4 zeigt diese dunklen Ätzfiguren am Rande der Platte in starker Vergrößerung.

Graphit lag jedoch nicht vor, da die Untersuchung mit dem Staudenmaier'schen Oxydationsgemenge (siehe E. Donath<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Der Graphit. Wien 1905, 15.



sowie auch H. Moissan<sup>1)</sup> keine Graphitreaktion ergab; die Korrosionsflächen wurden jedoch durch Glühen viel heller. Zu erwähnen ist auch, daß der Kaolintrog, in welchem die Platte mit den Platinelektroden gelegen war, auch geschwärzt war, vielleicht daß sich aus der Korksubstanz eine gasförmige Kohlenstoffverbindung bildete.

Im CO-Strom erfolgte bei 1280° Schwärzung und schwache Korrosion, die Untersuchung ergab, daß es sich um einen Überzug von Kohle handelte.

Im Stickstoffstrom wurde in einem Fall über 1300° keine Veränderung beobachtet, in dem p. 29 erwähnten trat jedoch teilweise Verbrennung ein, wahrscheinlich weil der Stickstoff doch etwas Sauerstoff enthielt, daher auch dunkle Korrosionsgruben sich bildeten.

In Chlorstrom war bis 1200° keine Veränderung sichtbar.

Es ist nicht möglich, den Diamant in Gasen viel über 1550° zu erhitzen, da die Rohre entweder weich oder wenigstens durchlässig werden.

Für höhere Temperaturen verwendete ich den im Mineralogischen Institute befindlichen, nach dem System von Nernst und Tammann konstruierten Kohlerohrofen, welcher eine Leistung von 22 Kilowatt zuläßt und Temperaturen weit über 2500° gibt. Doch ist es schwer, die richtige Unterlage für den Diamanten zu finden. Ich bettete diesen entweder in Zuckerkohle oder Thoriumoxyd oder Magnesia; Silikate sind zu vermeiden, da sich Silicide und Carbide bilden müssen.

In mehreren Fällen war Diamant, von Zuckerkohle umgeben, zwischen Graphitzylindern eingebettet und im Kohleofen auf eine noch über 2000° betragende Temperatur gebracht worden, wobei die Diamantbruchstücke ganz unversehrt, was ihre Farbe und ihren Glanz anbelangt, geblieben waren und keinerlei Umwandlung oder Schwärzung zu beobachten war. Die Erhitzung hatte 6 bis 12 Minuten gedauert. In anderen Fällen, bei etwas längerem Erhitzen, war leichte Bräunung eingetreten.

---

<sup>1</sup> Der elektrische Ofen. Berlin 1897, 65.

Einige der wichtigsten Versuche sollen ausführlicher beschrieben werden. 1. Es wurde eine kleine Diamantplatte, aus einem hellbräunlichen Kapdiamanten geschnitten, verwendet. Der Diamant war in Magnesia eingebettet und das Ganze in eine entsprechende Grube eines genau in den Ofen passenden Graphitblockes gebracht und noch mit Zuckerkohlenpulver verschüttet; als Deckel diente ein zweiter Graphitzylinder. Die Temperatur war zwischen 2000 und 2300°; Korund, Zirkon waren geschmolzen, geglühte Magnesia stark gefrittet. Die Erhitzung dauerte 12 Minuten.

Der Diamant war ganz schwarz wie ein Carbonado und lag die Möglichkeit, daß er sich in Graphit umgewandelt hatte, vor; die Untersuchung ergab aber, daß es eher eine kohlenähnliche Substanz war. Es wurde aber konstatiert, daß die Umwandlung keine tiefgehende ist.

Um darüber Gewißheit zu erhalten, wurde das spezifische Gewicht annähernd in Jodmethylen bestimmt; da er in dieser Flüssigkeit mit  $\delta = 3.3$  unter-sinkt, so liegt also kein Graphit vor, sondern nur ein geschwärzter Diamant. Dieser wurde nun nach der Brodie-Staudenmaier'schen Reaktion auf Graphit untersucht, indem er mit einem Oxydationsgemenge von Kaliumchlorat, Salpetersäure und Schwefelsäure durch 24 Stunden wiederholt behandelt wurde. Die Gelbfärbung, welche durch Entstehung von Graphitsäure sich kund gibt, blieb aus, dagegen war der Diamant bedeutend heller geworden. Seine Härte war dieselbe geblieben.

Als die Platte auf beginnende Rotglut erhitzt wurde, verschwand die Dunkelfärbung nicht ganz, aber teilweise; es blieben nur dunkle Vertiefungen, durch Korrosion entstanden, zurück (Fig. 5).

2. Derselbe Versuch wurde mit einer anderen Platte, die, in ähnlicher Weise geschützt, jedoch nur mit Zuckerkohle um-



Fig. 5.

geben war, ausgeführt. Es wurde durch 30 Minuten erhitzt, unter Anwendung von 1000 Ampere, wobei eine im Rohre befindliche kleine Menge von Magnesia usta zur Kugel geschmolzen war; die Temperatur war daher auf mindestens  $2200^{\circ}$  gewesen, wohl viel höher.

Das Resultat war ein ganz ähnliches wie bei dem vorigen Versuche, die Diamantplatte war schwarz geworden; unter dem Mikroskop kann man deutlich sehen, daß es nur ein feiner schwarzer Anflug ist, besonders an den Rändern ist das bemerkbar. Durch Abreiben wird der glänzende Diamant sichtbar; eine Umwandlung ist nicht eingetreten.

Dr. E. Dittler behandelte die Platte mit dem Staudenmaier'schen Oxydationsgemenge und fand keine Graphit-



Fig. 6.

reaktion. Beim gelinden Glühen verbrannte der schwarze Anflug, es war nur Kohle gewesen, die aber nicht aus dem Diamant stammt, ebenso wenig wie in dem früheren Falle, sondern entweder aus der Kohle, die als Schutzmittel diente, oder aus dem Kohlenrohr. Härte und Dichte des Diamanten verblieben annähernd gleich (eine ganz genaue Untersuchung

auf die zweite Dezimale war nicht möglich); nach dem Glühen war der Diamant glänzend wie zuvor, er war doppeltbrechend geworden und zeigte Streifungssysteme wie Leucit (siehe Fig. 6).

3. Dieselbe Diamantplatte wurde nochmals, dieses Mal zwischen zwei Platten von geglühter Magnesia (von den Magnesiatiegeln der Berliner Porzellanmanufaktur stammend) gelegt und zwischen zwei Graphitzylindern eingepreßt, doch ohne direkte Berührung mit diesen. Der Versuch, bei dem Temperaturen zwischen  $1500$  bis zirka  $2400^{\circ}$  herrschten, dauerte **40 Minuten**. Die Platte war wieder oberflächlich durch Anflug geschwärzt. Dr. Dittler wies nach, daß sie schwerer ist als Jodmethylen von  $3.3$  und daß nach kurzem Glühen auf Platinblech der schwarze Anflug verschwunden war; es war Kohle, die wie bei allen früheren derartigen Versuchen



sich neu gebildet hatte oder aus dem Kohleofen stammte. Ein Dünnerwerden der Platte war nicht zu bemerken.

4. Es wurden zwei Diamantplatten übereinander gelegt und diese, in Kohle eingebettet, zwischen zwei Graphitzylinder gelegt. Das ganze wird auf die im Kohleofen mögliche Höchsttemperatur, die über  $2500^{\circ}$  geschätzt wird, durch zirka 20 Minuten erhitzt; es scheint aber, daß der Verschluß kein vollständiger war, denn die Platten waren zum größten Teile verbrannt, der kleine Rest war schwarz wie Kohle, er hatte noch die Härte des Diamanten. Möglicherweise ist hier ein Teil des Diamanten zu Kohle umgewandelt worden; daß es Kohle und kein Graphit war, wird dadurch bewiesen, daß bei gelindem Glühen dieser schwarze Körper verbrennt, es erfolgte mit dem Oxydationsgemenge keine Graphitreaktion.

Von Wichtigkeit waren auch mehrere Versuche im elektrischen Lichtbogenofen. Auch hier diente Kohle als Schutzmittel. Der Diamant war so befestigt, daß er in einem Zylinder aus Graphit eingegraben wurde und ein Deckel aus Graphit aufgelegt war. Das Ganze wurde im Moissanofen zwischen die Kohlenstifte eingelegt.

Im übrigen war die Vorrichtung so wie sie Moissan bei seinen Untersuchungen verwendete. Die Versuche dauerten nur ganz kurz, 6 bis 10 Minuten, da sonst der Diamant verbrannt wäre, und ergaben keine Umwandlung des Diamanten in Graphit, trotz der enormen Temperatur, sondern nur Bräunung.

Schmelzpunkt des Diamanten. Aus theoretischen Gründen wird angenommen, daß Diamant einen geringeren Schmelzpunkt hat als Graphit, was auch wegen der Umwandlung Diamant  $\rightarrow$  Graphit erklärlich erscheint. Man schätzt den Schmelzpunkt des ersteren gegen  $3000^{\circ}$ . Es ist bisher fraglich, ob Kohlenstoff je geschmolzen wurde, obgleich es mehrfach behauptet wurde. So glaubt de la Rosa,<sup>1</sup> daß es ihm gelungen sei, im singenden Lichtbogen Kohle zu schmelzen, welche sich in Diamant umwandeln soll.

Es tritt die Frage auf, ob der Schmelzpunkt des Diamanten realisierbar ist. Sowohl Bakhuis-Roozeboom wie auch

<sup>1</sup> Annalen der Physik, 30, 369 (1909) und 34, 95 (1911).

andere Forscher halten dafür, daß der Schmelzpunkt des Diamanten bedeutend niedriger sein dürfte als der des Graphits und der Kohle, der über  $3000^{\circ}$  liegen dürfte. Die Schwierigkeit, diesen Schmelzpunkt zu erreichen, dürfte darin liegen, daß zumeist der Diamant sich verändert, in den meisten Fällen zerstört wird, sei es, daß er verbrennt oder chemisch mit den umgebenden Stoffen reagiert. Es wäre nicht unmöglich, daß bei dem von Parsons erwähnten Falle der Diamant schmolz und sich durch Abkühlung in Kohle umwandelte; es läßt sich bestimmtes darüber nicht angeben. Auch Jacquelin spricht vom Schmelzen. Jedenfalls dürfte das Schmelzen dadurch erschwert werden, daß Schmelz- und Siedepunkt bei Kohlenstoff sehr nahe beieinander liegen.

Bei meinen Versuchen waren in zwei Fällen Diamantbruchstücke nach Erhitzen bis auf zirka  $1500^{\circ}$  an der Unterlage von Thoroxyd angeschmolzen; wahrscheinlich war hier jedoch eine Verunreinigung die Ursache dieser Erscheinung.<sup>1</sup>

Zwei andere Fälle waren von größerem Interesse. Es waren im Kohleofen mehrere Bruchstücke zusammen erhitzt worden, wobei sich, trotzdem sie in Zuckerkohle eingebettet waren, ein Zusammenschmelzen beobachten ließ, welches jedoch nur sehr lose war.

In einem weiteren Fall im Lichtbogenofen war ein Bruchstück deutlich an den Kanten gerundet, ohne sonstige Umwandlung. Ein bestimmter Schluß läßt sich aus diesen zwei Versuchen noch nicht ziehen.

### Färbung durch Kathodenstrahlen.

Braunfärbung des Diamanten im allgemeinen durch Graphitbildung zu erklären, ist unstatthaft. So zeigte P. Sacerdote,<sup>2</sup> daß die Braunfärbung, welche durch Kathodenstrahlen erzielt wird, bei einer geringen Temperaturerhöhung, auf 300 bis

<sup>1</sup> Bei einem Versuche von Vogel und G. Tammann war Diamantschleispulver zu einem Regulus zusammengeschmolzen, der jedoch nicht mehr Diamanthärte besaß. Es waren offenbar Silikate, welche den Diamant lösten; wahrscheinlich war ein Gemenge beider vorgelegen.

<sup>2</sup> C. R., 149, 993 (1904).

400° C., bereits verschwindet, was mit einer Umwandlung in Graphit nicht vereinbar ist. Aber auch in anderen Fällen müssen entweder deutliche Graphitkrystalle oder Graphitblättchen sichtbar sein oder man muß die Graphitreaktion (nach Brodie, Staudenmaier, Berthelot) beobachten, um sicher zu sein, daß Graphit vorliegt.

Ich möchte daher bezweifeln, daß durch Kathodenstrahlen Graphit aus Diamant entsteht, wie gelegentlich behauptet wurde;<sup>1</sup> ich habe selbst Braunwerden des Diamanten bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen erhalten. Die Färbung ist analog jener, welche mit Radiumstrahlen erhalten wird, doch ist die Wirkung letzterer geringer; die Färbung ist eine labile und verschwindet beim Erwärmen.

Moissan<sup>2</sup> glaubt ebenfalls, daß der Stoff, mit dem sich Diamant in der Crookes'schen Röhre umgibt, Graphit sei; er fand den Diamanten bei einem Versuche korrodiert; die Temperatur war 2000°. Hier liegt etwas Ähnliches vor wie bei Parsons.

### Umwandlung des Diamanten in Graphit.

Nur in einem Fall ist die Graphitbildung mit einiger Sicherheit erwiesen worden, und zwar von H. Moissan, als er Diamant im Lichtbogen verbrannte. Es ist aber immerhin möglich, daß hier bei nicht vollkommener Verbrennung sich bei hoher Temperatur Graphit neu bildete und daß wir es nicht mit einer eigentlichen molekularen Veränderung zu tun hatten; immerhin wäre auch die Möglichkeit der Umwandlung in Kohle denkbar.

Bei vollkommen rascher Oxydation wird keine Schwärzung beobachtet, wie dies ausdrücklich G. Rose, E. H. v. Baumhauer,<sup>3</sup> H. Moissan hervorheben; offenbar bildet sich kein Kohlenoxyd, welches durch Zersetzung Kohle liefern könnte.

Es ist zu bemerken, daß ein Beweis, daß die beim Erhitzen erhaltene schwarze bis braune Substanz Graphit war, in den meisten Fällen nicht erbracht ist, weder bei den älteren Ver-

<sup>1</sup> W. Crookes, Proc. Roy. Soc., 74, 47 (1905).

<sup>2</sup> C. R., 124, 653 (1891).

<sup>3</sup> Annalen der Physik, 1 (1877).



suchen noch jenen von G. Rose, Vogel und G. Tammann unzweifelhaft erbracht wurde, da keiner von diesen eine vollständige Untersuchung des Umwandlungsproduktes vorgenommen hat.<sup>1</sup>

Dagegen hat W. Luzi den angeblichen Graphit mittels der Brodie-Staudenmaier'schen Reaktion untersucht und gefunden, daß kein Graphit vorlag.

Parsons spricht ausdrücklich von Umwandlung in Coaks und ebenso spricht sich Schrötter für Umwandlung in Kohle, Jacquelain für eine solche in Coaks aus.

Bei meinen Versuchen war zum Teil ein Braun-, beziehungsweise Schwarzwerden eingetreten, zum Teil war keine Veränderung wahrzunehmen.<sup>2</sup> In Wasserstoff fehlt sie im allgemeinen; dort, wo sie in Stickstoff auftrat, war gleichzeitig Korrosion bemerkbar. In Kohle eingewickelt, war der Diamant zum Teil unversehrt, zum Teil geschwärzt, aber nur ganz oberflächlich; dort, wo ein Teil des Diamanten verbrannt war, trat dies am stärksten auf. Auch bei anderen älteren Versuchen war zumeist Korrosion mit Schwärzung verbunden, bei unvollkommener Verbrennung scheint sie am häufigsten. Im Sauerstoffstrom trat sie, wie oben (p. 281) erwähnt, nicht ein.

Ferner ist zu beachten, daß fast alle Beobachter nur von oberflächlicher Veränderung sprechen. Bei den vielen Versuchen, die ich ausführte, waren Härte und Dichte unverändert (vgl. auch Schrötter, p. 281). Es war also keine eigentliche Umwandlung eingetreten, trotz überaus hoher Temperaturen. Dies scheint aber bei dem Versuch Jacquelain's der Fall gewesen zu sein, wo offenbar unvollkommene Verbrennung vorlag oder vielleicht Schmelzung, wie dies auch bei dem Versuch von Parsons der Fall sein kann (?). Es ist sehr schade, daß das Produkt, das Ch. Parsons und Allan A. C. Swinton erhielten, nicht genauer darauf untersucht wurde, ob es Kohle war und ob noch Diamantsubstanz verblieben war.

---

<sup>1</sup> Es ist jedoch eine eventuelle Graphitbildung, z. B. bei den letztgenannten Versuchen dadurch möglich geworden, daß beigemengte Oxyde von Eisen, Magnesium, Calcium u. a. als Katalysatoren wirken, wodurch die zuerst entstandene Kohle bei hoher Temperatur in Graphit umgewandelt wird.

<sup>2</sup> Auch H. Moissan erhielt, als der Diamant durch Kohle geschützt war, keine Veränderung (vgl. p. 283).

Meine Versuche stimmen mit denen Vogel's und G. Tammann's darin überein, daß bei rascher aber kurzer Erhitzung auch auf sehr hohe Temperaturen nur unbedeutende Veränderung eintrat, während bei langem Erhitzen bei hohen Temperaturen eine jedoch mehr äußerliche Schwärzung eintrat; wo Sprünge vorkommen, waren auch dunkle Adern bemerkbar, wie bei einem der Versuche Vogel's und Tammann's. In der Deutung der Versuche stimme ich jedoch nicht mit Tammann und Vogel überein.

Meine Versuche zeigen deutlich, daß von einer Umwandlung des Diamanten, falls er durch Gase oder durch Kohle genügend geschützt wird, keine Rede ist. Nur bei unvollkommener Verbrennung wie in den früher erwähnten Fällen, tritt eine äußerliche, oft ganz minimale Umwandlung ein, eine »haardicke« Schicht, wie G. Rose sagt, bildet sich, welche in einigen Fällen sich als Kohle erwies. Nur in einem meiner Versuche war der bei der Verbrennung verbliebene Rest wahrscheinlich zum Teil wenigstens in Kohle, aber keinesfalls in Graphit (p. 290) umgewandelt.

Das Schwarzwerden ist in vielen Fällen nur eine Korrosion; es bilden sich schwarze Vertiefungen, auf Sprüngen kann sie ebenfalls erfolgen. So klären sich auch manche Versuchsergebnisse als Korrosionen. Nur bei den Versuchen von Jacquelin und Parsons ist dies nicht der Fall; hier könnte entweder ein Schmelzen und Umwandlung in Kohle beim Wiedererstarren eingetreten sein oder eine unvollkommene Verbrennung, wie dies auch in einigen anderen Fällen möglich ist.

Wo sich Kohle bildet, kann diese auch, wie H. v. Baumhauer meint, durch Reduktion des Kohlenoxyds entstehen; auch Graphitneubildung wäre derart denkbar. Es ist aber zwischen einer wirklichen molekularen Umwandlung und einer durch eine chemische Reaktion entstandenen Neubildung zu unterscheiden.

Es spricht gegen eine molekulare Umwandlung des Diamanten in Graphit, daß die Schwärzung immer nur an der Oberfläche oder auf Sprüngen vor sich geht. Bei einer molekularen Veränderung ist kein Grund anzunehmen, daß diese nur an der Oberfläche sich zeige, wenn die Umwandlung bei

einer bestimmten Temperatur eintritt; hier müßte die Umwandlung auch im Innern vor sich gehen, was aber nirgends sichergestellt ist.

Diese Umstände deuten also darauf hin, daß eher eine chemische Veränderung vor sich geht, die nur eine äußerliche ist, bei sehr hoher Temperatur und langer Dauer aber weiter von außen nach innen greifen dürfte.

Es tritt nun die Frage auf, welcher Stoff bei der Bräunung oder Schwärzung sich bildet; in den meisten Fällen ist es sicher kein Graphit, der sich bildet, es liegt zumeist eben einfach Kohle vor. In manchen Fällen scheint der Diamant von dem dunklen Produkte wie ein Färbemittel durchdrungen zu sein, hier liegt vielleicht eine Kohlenstoffverbindung vor, auch wo eine Bräunung oberflächlich auftrat, dürfte das der Fall sein.

Wenn auch in den meisten Fällen kein Graphit vorlag, so könnte man sich die Bildung von Graphit doch dadurch erklären, daß der Diamant dann bei Zutritt von wenig Sauerstoff unvollkommen verbrennt, da ja die Ätzfiguren und Ätzhügel wahrscheinlich von einer sehr langsamen Verbrennung herühren, und daß bei dieser sich Kohlenoxyd bildet, welches durch die äußere Schicht von Diamant reduziert wird, wobei sich Kohle oder auch Graphit bildet, letzterer dann, wenn Katalysatoren vorhanden sind.

Der Graphit bildet sich in diesem Falle auf dem Umwege der Kohlebildung, die zuerst gebildete Kohle wandelt sich in Gegenwart von Metalloxyden in Graphit um.

Ich möchte auch erwähnen, daß bei höherer Temperatur sich sehr leicht Kohlenstoff mit Silicium zu  $\text{CSi}$  verbindet und daß ich selbst an zwei Fällen, wo Diamant auf kieselsäure-reicher Unterlage ruhte, Carborundum beobachtete; im Kohle-ofen bilden sich oft an den Wandungen der Tiegel, die Silikate enthielten, Carbide. Ich glaube, daß man Versuche mit Diamant nicht in Berührung mit Silikaten vornehmen sollte; es ist allerdings äußerst schwer, bei diesen Versuchen ein richtiges Gefäß zu finden, da Diamant bei Temperaturen von  $1700^\circ$  mit den meisten Stoffen reagiert. Ich bemerke nebstbei auch, daß bei den meisten Diamantsynthesen  $\text{CSi}$  sich bildete



und wahrscheinlich übersehen wurde; auch Eisencarbide, Titancarbide erhielt ich bei Wiederholung der betreffenden Synthesen Moissan's und v. Haßlinger's. Zur Identifizierung des Diamanten ist leider gerade bei diesen wichtigen Synthesen die Bestimmung des Brechungsquotienten, welche ein vorzügliches Mittel zur Erkennung ist, nicht angewandt worden.

### Resultate.

Ich will zwar heute noch nicht behaupten, daß eine Umwandlung in Graphit nicht möglich sei, aber sie ist jedenfalls nicht das gewöhnliche; bisher scheint entweder Korrosion eingetreten zu sein, wahrscheinlich mit Kohlebildung, oder der Diamant bleibt, wenn er genügend geschützt ist, unversehrt. Die Vorgänge in der Kathodenröhre bei sehr hoher Temperatur bedürfen noch der Aufklärung (p. 292).

Ich halte es daher nicht für feststehend, daß Graphit bei höherer Temperatur sich als die bei hoher Temperatur stabile Form bilden muß, übrigens hat schon W. Nernst<sup>1</sup> bemerkt, daß die Schlüsse, welche bezüglich der Stabilität der Kohlenstoffarten aus der Umwandlungswärme gezogen wurden, anfechtbar sind, da die Umwandlungswärme sich mit der Temperatur ändert und sogar ihr Vorzeichen ändern kann. Diamant ist offenbar eine metastabile Form, die sich wahrscheinlich in Gegenwart bestimmter Katalysatoren aus Kohle bildet.

Die Frage, ob Diamant beim Erhitzen sich in Graphit umwandelt, ist eine äußerst schwierige; sichere Beweise für diese Umwandlung sind trotz vieler Arbeiten nicht vorhanden; wenn eine Umwandlung stattfindet, so dürfte sie eher Kohle geben, welche sich in Gegenwart von Oxyden in Graphit umwandeln kann. Im Sauerstoffstrom, Lötrohr, überhaupt wenn die Verbrennung eine vollständige war, tritt keine Umwandlung ein.

Bei genügendem Schutz kann Diamant zu hohen Temperaturen, 2000 bis 2500°, ohne wesentliche Veränderung erhitzt werden.

---

<sup>1</sup> W. Nernst, Th. Chem., 5. Aufl., 632.

Bei unvollkommener Verbrennung tritt Schwärzung an der Oberfläche und Korrosion ein; es wird sich Kohle, vielleicht auch Graphit an der Oberfläche neu bilden.

Bei sehr hohen Temperaturen, im Lichtbogen kann möglicherweise Schmelzung und Erstarrung als Kohle eintreten oder eine Neubildung von Kohle oder auch Graphit durch Reduktion des Kohlenoxyds.

Bei der Ausführung der Versuche sowohl wie bei der Messung der Leitfähigkeit war mir Herr Dr. Herold äußerst behilflich und statue ich ihm hier meinen Dank ab, ferner Herrn Dr. E. Dittler, der die Untersuchung auf Graphit vornahm und die Photographien anfertigte.

Endlich bin ich auch dem Direktor der mineralogischen Abteilung des k. k. Hofmuseums, Prof. F. Berwerth, welcher mir die Untersuchung der älteren Präparate gestattete, zu Dank verpflichtet.

# Die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Mineralien und die Natur der Mineralfärbungen

von

**C. Doelter,**

k. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1911.)

Die Einwirkung der Kathoden- wie auch der Radiumstrahlen oder Röntgenstrahlen auf die Körper kann in einer bleibenden Veränderung der Farben sich äußern oder es kann bei den bestrahlten Stoffen nur eine während der Bestrahlung oder noch kurz hernach sichtbare Lichterscheinung eintreten. Für die Mineralien ist diese vor einigen Jahren namentlich von G. Kunz und Ch. Baskerville studiert worden, nachdem schon früher H. Becquerel, W. Crookes u. a. darüber Beobachtungen angestellt hatten.<sup>1</sup> Ein Eingehen auf diesen Gegenstand ist jedoch hier nicht beabsichtigt.

Was die für uns in Betracht kommenden dauernden Farbenveränderungen anbelangt, so können sie entweder sofort oder erst unter gewissen Bedingungen eintreten. Manche Körper färben sich nämlich nach E. Goldstein nicht unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen, wohl aber dann, wenn sie vorher geschmolzen oder geglüht waren.

Man muß wohl unterscheiden zwischen den auf diese Weise entstandenen Nachfarben und jenen, welche unmittelbar unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen entstehen, ohne daß eine vorherige Temperatureinwirkung stattgefunden hat. Bei der Einwirkung durch Radiumstrahlen macht man allerdings auch die Beobachtung, daß die Veränderungen größer sind, wenn man das Mineral vorher durch Glühen farblos gemacht

<sup>1</sup> Chem. News, 89, 1902; Science, 1903, 769.



hat; es scheint dies damit zusammenzuhängen, daß tief gefärbte Körper sich unter dem Einflusse von Radiumstrahlen nicht mehr stark verfärben, offenbar weil sie schon mit dem Farbstoff gesättigt sind, während, wenn sie vorher durch Glühen entfärbt wurden, die ursprüngliche Farbe sich sogar noch etwas intensiver zeigen kann.

Das scheint aber doch nicht mit den erst bei vorherigem Glühen eintretenden Nachfarben Goldstein's zusammenzufallen, da diese meistens bei ohnehin farblosen Salzen erhalten wurden.

Goldstein bezeichnet als Nachfarben diejenigen Farben, die gewisse Salze unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen zeigen, wobei er zwei Klassen unterscheidet. Die der ersten Klasse entstehen schon durch sehr kurz dauernde Einwirkung der Kathodenstrahlen auf Salze bei gewöhnlicher Temperatur in dem ganzen von den Kathodenstrahlen getroffenen Bezirk. Beispiele sind die violette Farbe des Chlorkaliums, die braungelbe des Chlornatriums.

Ferner gehören hierher die Nachfarben bei geschmolzenen oder geglühten Salzen.

Geglühtes Kieselsäureanhydrid wird grau, ebenso Bergkrystall; die aus Schmelzen hergestellten Silikate von Kalium, Natrium und Calcium werden gelbgrau. Durch Erhitzen können diese Nachfarben erster Klasse wieder beseitigt werden. Man sieht, daß diese Farben nicht ganz mit jenen, die Radium hervorbringt, übereinstimmen, aber diese Nachfarben sind für uns wichtiger als die zweiter Klasse.

Durch welchen Umstand die geglühten oder geschmolzenen Salze Nachfarben aufweisen, während die nicht geglühten keine Einwirkung zeigen, bleibt unklar. Ich bemerke, daß zwei Erscheinungen zusammenfallen bei den Nachfarben zweiter Klasse, nämlich die durch Erhitzung hervorgerufene Farbenveränderung, die auch bei Mineralien häufig ist, und die Wirkung der Bestrahlung.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei den Nachfarben auch Verunreinigungen eine Rolle spielen.

Die Nachfarben zweiter Klasse entstehen nach Goldstein während der Bestrahlung stark erhitzter Substanzen.

Diese Farben treten übrigens bei Radiumbestrahlung an den betreffenden Stoffen: Natriumsulfat (violett), Kaliumsulfat (dunkelgrünblau), Natriumcarbonat, Calciumchlorid (blaugrau) nicht auf, sondern nur bei Kathodenstrahlen, wenn die Stoffe während der Bestrahlung stark erhitzt waren.

Merkwürdig ist aber, daß bei Flußspat die Nachfarben in beiden Fällen violett sind, aber die Nachfarbe erster Klasse erhielt Goldstein nur nach nachhaltigem vorherigen Glühen.

Abgesehen von diesen Nachfarben, die bei sehr geringem Gasdruck eintreten, können auch Farbenveränderungen hervorgerufen werden durch Kathodenstrahlen bei größerem Druck (nach Goldstein 50 mm), falls der Apparat derart disponiert wird, daß das Salz so gelagert ist, daß es die Kathode um einige Zentimeter überragt.

Nach E. Goldstein können die Kathodenstrahlen nur einige Hundertstel Millimeter weit eindringen; das ist auch bei Mineralien der Fall, doch dringen die Strahlen auch längs der Spalttrisse und Sprünge vor und können derart größere Teile farbig gestalten.

Aus den verschiedenen Arbeiten geht hervor, daß die Resultate mit Kathodenstrahlen recht verschieden sein können, je nach der Art der Disposition des Apparates.

Viel wird davon abhängen, ob in der Kathodenröhre eine niedrigere oder höhere Temperatur herrscht. Bei Radiumbestrahlung wissen wir, daß die durch sie erzeugten Farben bei der Erwärmung verschwinden, also bei erhöhter Temperatur instabil sind. Dagegen zeigt sich aus den Untersuchungen von E. Goldstein, daß seine Nachfarben zweiter Klasse nur entstehen, wenn während der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen Erhitzung eintrat; unter solchen Umständen könnten Radiumfarben im allgemeinen nicht entstehen, wenigstens bei den meisten Mineralien nicht, da die Versuche übereinstimmend zeigen, daß die Radiumfarben bei der erhöhten (200 bis 300°) Temperatur labil werden; allerdings wäre es noch möglich, daß, wenn die Strahlung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen, welche die Färbung erzeugen, in genügendem Maße während der Temperaturerhöhung vorhanden ist, sie doch eine Färbung zeigen; darüber sind mir Versuche nicht bekannt.

Dagegen zeigt ein Versuch von A. Bordas,<sup>1</sup> daß bei tiefen Temperaturen die Radiumfärbung keine Einbuße leidet.

Ich habe schon früher einige Versuche mit Kathodenstrahlen unternommen, bei welchen jedoch das Vakuum kein sehr hohes war, und will nun die Resultate einiger Versuche angeben, welche mit höherem Vakuum durchgeführt wurden. Als Vakuumerzeuger diente eine Gädepumpe, die durch einen Elektromotor betrieben wird.

Bei meiner Versuchsanordnung waren die zu bestrahlenden Objekte nicht im Brennpunkte des Kathodenstrahlenbüschels, sondern einige Zentimeter von der Kathode entfernt angebracht, also ähnlich wie bei den erstgenannten Versuchen Goldstein's.

Hier tritt keine wesentliche Erhitzung ein, während in anderen Fällen, namentlich wenn der zu bestrahlende Körper sich im Brennpunkte des Kathodenstrahlenbüschels befindet, die Erhitzung Ursache von Farbenveränderungen ist, wie sie bei vielen Mineralien eintreten, wenn sie erhitzt werden; solche Veränderungen müssen ausgeschlossen sein, wenn man lediglich die Einwirkung der Kathodenstrahlen selbst studiert.

### Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf Steinsalz.

Versuche über die Einwirkung der Kathodenstrahlen wurden von E. Goldstein<sup>2</sup> und F. Giesel<sup>3</sup> ausgeführt; sie erhielten Braunfärbung.

G. Holzknecht<sup>4</sup> erzielte ähnliche Nachfarben durch Röntgenstrahlen.

Ähnliche Resultate erhielten Fr. Focke und J. Bruckmoser.<sup>5</sup>

H. Siedentopf<sup>6</sup> erhielt mit Kathodenstrahlen auf Steinsalz-Spaltblättchen metallglänzende, fast undurchsichtige Überzüge, die er für Natriumüberzüge hält; bei Erhitzung der Kathodenröhre bilden sich gelbe Wolken.

<sup>1</sup> C. R., 145 (1907).

<sup>2</sup> Ber. Berliner Akad. 1901, 222.

<sup>3</sup> Ber. D. chem. Ges., 30, 155 (1897).

<sup>4</sup> Verh. d. D. phys. Ges., 4 (1902).

<sup>5</sup> Tschermak's Min. Mitt., 25, 46 (1906).

<sup>6</sup> Physik. Zeitschr., 8, 850 (1907).



Dagegen erwähnt E. Goldstein, daß braungelbes Steinsalz, mäßig erwärmt, blau wurde; eine Temperaturangabe fehlt.

Bei Wiederholung dieses Versuches mit einem durch Kathodenstrahlen braun gefärbten Steinsalze erhielt ich beim Erwärmen nur eine schwach violette Färbung, in einem anderen Falle keine Veränderung; für das natürliche Steinsalz wäre übrigens eine Färbung, die durch Erhitzen entsteht, nicht denkbar.

Ich hatte selbst früher Versuche mit Kathodenstrahlen ausgeführt und dabei mit Steinsalz Braunfärbung erhalten, wenn es farblos gewesen war.<sup>1</sup> Dagegen blieb blaues Salz unverändert und ein ziemlich dunkles Stück, welches teils blau, teils violett gefärbt war, wurde dunkler, ohne daß jedoch die Änderung eine bedeutende war; ein durch Natriumdampf künstlich dunkelblau gefärbtes Stück wurde fast schwarz mit blauem Schimmer.

Bezüglich der zahlreichen Versuche, die ich mit Radium anstellte, ergab sich, daß farbloses oder blaßblaues gelb bis orange wird; violettes hat mehr Tendenz, ins Blaue überzugehen oder eine Rosafarbe anzunehmen, und dunkles blaues Salz bleibt ziemlich unverändert.<sup>2</sup>

Im Bogenlichte (durch die Kohlen der Firma Reiniger & Schall hergestellt) erfolgte bei durch Radium erhaltenen gelblichen Farben oder auch bei rosafarbigem nach kurzer Zeit Entfärbung. Auch dunkelblaues natürliches Salz zeigte ein allmähliches Verblassen, nur ein blau und violett gefärbtes Stück war mit ultravioletten Strahlen etwas mehr blaugrün geworden.

Dagegen zeigte mit Natrium künstlich gefärbtes Steinsalz mit denselben Strahlen oft eine stärkere Braunfärbung; im allgemeinen wird blaues mit ultravioletten Lichtstrahlen dunkler.

Durch Erhitzen entfärbtes natürliches blaues Steinsalz wurde mit Radiumstrahlen immer gelblich oder orange, künstlich gefärbtes jedoch, nachdem es durch Erhitzen bräunlich geworden, durch darauffolgende Radiumbestrahlung wenig verändert.

<sup>1</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben, 62, 65.

<sup>2</sup> C. Doelter, l. c., 64.

Die Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen mittels einer Quecksilberlampe ergibt etwas andere Resultate als mit der eben genannten Bogenlampe. Die Entfärbung des natürlichen blauen und violetten Steinsalzes geht viel schneller vor sich wie bei der Bogenlampe. Was das künstlich durch Natrium gefärbte Steinsalz anbelangt, so wird es, wenn es stark dunkelviolett war, mehr braunviolett.

Bei den neuerdings unternommenen Versuchen mit Kathodenstrahlen war das Vakuum ein viel höheres gewesen als seinerzeit; Erwärmung trat auch hier nur in unbedeutendem Maße ein. Lumineszenz trat bei den verschiedenen Steinsalzstücken entweder gar nicht ein oder nur schwach. Fast alle Steinsalzstücke verschiedener Provenienz wurden blau gefärbt; es handelt sich hier nicht um Nachfarben im Sinne Goldstein's, da dies Steinsalz nicht früher erhitzt war.

Die Farbe ist meist tiefblau wie die des natürlichen, jedoch ist es nur eine blaue, dünne Schicht an der Oberfläche, da die Kathodenstrahlen nicht eindringen; doch zeigt sich auch auf Sprüngen Blaufärbung. Dichroismus ist nicht bemerkbar.

	Vor	Nach
	der Bestrahlung	
Steinsalz von Staßfurt . . . . .	blaßblau 19 <sup>r</sup>	blau 20 <sup>g-h</sup>
» » » . . . . .	violett 21 <sup>m</sup>	sehr hell
» » » . . . . .	farblos	blau 20 <sup>c</sup>
» » Kałusz . . . . .	»	21 <sup>b</sup>
» » Wieliczka . . . . .	»	dunkelblauviolett 21 <sup>o</sup>
Fasersalz » » . . . . .	»	sehr blaß 21 <sup>f</sup>
Steinsalz » Hallstatt . . . . .	»	blau 19 <sup>k</sup> bis 20 <sup>k</sup>
» » Heilbronn . . . . .	»	blau 20 <sup>f</sup>
» » Staßfurt, alt . . . . .	»	blau 19 <sup>f</sup> bis 20 <sup>f</sup>
» » » neu . . . . .	»	unverändert

Sehr wichtig ist das Verhalten der beiden Salze von Staßfurt. Die aus der alten Formation sind alle blau geworden, wenn sie vorher farblos waren, während jenes aus der neuen Formation farblos blieb. Es wäre gut, diesen Unterschied

weiter zu verfolgen; man nimmt nämlich an, daß das neuere durch Umkrystallisation sich bildete, und wären demnach Versuche mit umkrystallisierten Steinsalzen auszuführen, was ich mir vorbehalte.

### Erhitzungsversuche.

Schon früher hatte ich mit natürlichem blauen Staßfurter Salz und mit künstlichem, durch Natrium gefärbten, Erhitzungsversuche in verschiedenen Gasen ausgeführt.<sup>1</sup> Ich habe diese nunmehr dadurch ergänzt, daß ich auch das mit Kathodenstrahlen gefärbte Salz mit natürlichem blauen und violetten sowie mit durch Natrium gefärbtem nebeneinander in Sauerstoff und in Kohlensäure sowie in Wasserstoff erhitzte.

### Erhitzung im Kohlensäurestrom.

Temperatur	I	II	III	IV
255°	unverändert	unverändert	etwas heller, mehr violett	mehr violett
285	»	es bilden sich violette Streifen	farblos	auf der einen Fläche blauer Schimmer, sonst farblos
305	etwas blässer	etwas heller	—	unverändert
330	»	viel heller	—	—
355	der dunkel gefärbte Teil diffundiert etwas in den hellen	fast farblos	—	unverändert
405	blässer	farblos	—	auch der Schimmer schwindet
425	mehr rötlich	—	—	alles farblos
455	heller, aber ganz rot	—	—	—
575	rotbraun	—	—	—

<sup>1</sup> Das Radium und die Farben. Dresden 1910.



Die Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen mittels einer Quecksilberlampe ergibt etwas andere Resultate als mit der eben genannten Bogenlampe. Die Entfärbung des natürlichen blauen und violetten Steinsalzes geht viel schneller vor sich wie bei der Bogenlampe. Was das künstlich durch Natrium gefärbte Steinsalz anbelangt, so wird es, wenn es stark dunkelviolett war, mehr braunviolett.

Bei den neuerdings unternommenen Versuchen mit Kathodenstrahlen war das Vakuum ein viel höheres gewesen als seinerzeit; Erwärmung trat auch hier nur in unbedeutendem Maße ein. Lumineszenz trat bei den verschiedenen Steinsalzstücken entweder gar nicht ein oder nur schwach. Fast alle Steinsalzstücke verschiedener Provenienz wurden blau gefärbt; es handelt sich hier nicht um Nachfarben im Sinne Goldstein's, da dies Steinsalz nicht früher erhitzt war.

Die Farbe ist meist tiefblau wie die des natürlichen, jedoch ist es nur eine blaue, dünne Schicht an der Oberfläche, da die Kathodenstrahlen nicht eindringen; doch zeigt sich auch auf Sprüngen Blaufärbung. Dichroismus ist nicht bemerkbar.

	Vor	Nach
	der Bestrahlung	
Steinsalz von Staßfurt . . . . .	blaßblau 19 <sup>r</sup>	blau 20 <sup>g-h</sup>
» » » . . . . .	violett 21 <sup>m</sup>	sehr hell
» » » . . . . .	farblos	blau 20 <sup>e</sup>
» » Kafusz . . . . .	»	21 <sup>b</sup>
» » Wieliczka . . . . .	»	dunkelblauviolett 21 <sup>o</sup>
Fasersalz » » . . . . .	»	sehr blaß 21 <sup>f</sup>
Steinsalz » Hallstatt . . . . .	»	blau 19 <sup>k</sup> bis 20 <sup>k</sup>
» » Heilbronn . . . . .	»	blau 20 <sup>f</sup>
» » Staßfurt, alt . . . . .	»	blau 19 <sup>f</sup> bis 20 <sup>f</sup>
» » » neu . . . . .	»	unverändert

Sehr wichtig ist das Verhalten der beiden Salze von Staßfurt. Die aus der alten Formation sind alle blau geworden, wenn sie vorher farblos waren, während jenes aus der neuen Formation farblos blieb. Es wäre gut, diesen Unterschied

weiter zu verfolgen; man nimmt nämlich an, daß das neuere durch Umkrystallisation sich bildete, und wären demnach Versuche mit umkrystallisierten Steinsalzen auszuführen, was ich mir vorbehalte.

### Erhitzungsversuche.

Schon früher hatte ich mit natürlichem blauen Staßfurter Salz und mit künstlichem, durch Natrium gefärbten, Erhitzungsversuche in verschiedenen Gasen ausgeführt.<sup>1</sup> Ich habe diese nunmehr dadurch ergänzt, daß ich auch das mit Kathodenstrahlen gefärbte Salz mit natürlichem blauen und violetten sowie mit durch Natrium gefärbtem nebeneinander in Sauerstoff und in Kohlensäure sowie in Wasserstoff erhitze.

### Erhitzung im Kohlensäurestrom.

Temperatur	I	II	III	IV
255°	unverändert	unverändert	etwas heller, mehr violett	mehr violett
285	»	es bilden sich violette Streifen	farblos	auf der einen Fläche blauer Schimmer, sonst farblos
305	etwas blässer	etwas heller	—	unverändert
330	»	viel heller	—	—
355	der dunkel gefärbte Teil diffundiert etwas in den hellen	fast farblos	—	unverändert
405	blässer	farblos	—	auch der Schimmer schwindet
425	mehr rötlich	—	—	alles farblos
455	heller, aber ganz rot	—	—	—
575	rotbraun	—	—	—

<sup>1</sup> Das Radium und die Farben. Dresden 1910.

Temperatur	I	II	III	IV
505	stärker rot	—	—	—
530	heller	—	—	—
555	»	—	—	—
605	viel heller	—	—	—
620	teilweise farblos, ein Teil rosa	—	—	—
660	schwach rötlich	—	—	—

I Mit Natrium blauviolett gefärbtes Steinsalz,  
 II Natürliches tiefblaues Steinsalz von Staßfurt,  
 III Natürliches hellvioletttes Steinsalz von Staßfurt,  
 IV Mit Kathodenstrahlen bestrahltes Steinsalz von Staßfurt.

## Erhitzung in Sauerstoff.

Temperatur	I	II	III
160°	—	—	—
210	—	lichter, streifig	—
230	—	—	bedeutend heller
260	etwas heller, mehr violett	lichter	» »
310	—	farblos mit schwachem Schimmer auf der bestrahlten Fläche	farblos
360	unverändert	—	farblos
410	rotviolett	kein Schimmer mehr	—
460	heller	—	—
510	rot	—	—
615	heller, aber deutlich rötlich	—	—

I Mit Natrium gefärbtes Salz von Staßfurt, violettblau,  
 II Mit Kathodenstrahlen blau gefärbtes Salz von Staßfurt,  
 III Tief dunkelblaues, fast bläulichschwarzes Salz von Staßfurt.



## Versuche mit Wasserstoff.

Temperatur	I	II	III
200°	wenig heller	unverändert	unverändert
270	heller	»	»
320	bis auf wenige violette Streifen entfärbt	blässer, etwas violett	»
370	entfärbt	entfärbt	mehr violett
450	—	—	heller
520	—	—	blaßrot
600	—	—	teilweise entfärbt
630	—	—	ein Teil noch rosa, der Rest farblos

I Mit Kathodenstrahlen gefärbtes Salz von Staßfurt,  
 II Natürliches dunkelblaues Salz von Staßfurt,  
 III Mit Natrium blau gefärbtes Salz von Kafusz.

Beim Vergleiche dieser Zahlen ergibt sich wie auch früher, daß das Verhalten des natürlichen blauen Steinsalzes mit dem des durch Natrium blau gefärbten gar nicht übereinstimmt und daß trotz nahezu gleicher Farbennuance (das natürliche war eher noch dunkler) das natürliche einige hundert Grad unter dem künstlich gefärbten farblos wird, ja es trat eine vollkommene Entfärbung bei dem durch Natrium gefärbten eigentlich nicht ein, da immer noch ein kleiner gefärbter Fleck übrigblieb. Dagegen verhält sich das durch Kathodenstrahlen gefärbte fast genau so wie das natürliche, nur ein kleiner blauer Schimmer verbleibt noch nach der Entfärbung bis zirka 100° höher.

## Behandlung mit ultravioletttem Lichte.

Ganz überraschend waren die Resultate bei Bestrahlung mit der Quecksilberlampe. Es ergab sich folgendes Resultat:

1. Das mit Kathodenstrahlen blau gefärbte Steinsalz wurde kaum verändert, eine Spur blässer.

2. Natürliches Steinsalz, welches durch Erhitzen, sei es in Wasserstoff oder Kohlensäure, Sauerstoff entfärbt war, verändert sich nicht.

3. Steinsalz, mit Natrium blau gefärbt, welches in Sauerstoff nahezu entfärbt war, wird in dem farblosen Teil braungelb, in dem noch etwas farbigen Rest wird es dunkler rotbraun.

4. Das mit Natrium blauviolett gefärbte Steinsalz, welches durch Erhitzen in Wasserstoff stark entfärbt war, wird braungelb, bei längerer Bestrahlung aber wieder etwas violett.

Demnach nimmt das durch Natrium gefärbte Salz nach teilweiser Entfärbung durch Erhitzen diejenige Farbe an, welche Radiumstrahlen den natürlichen entfärbten Stücken verleihen, während natürliches, mit Radium bestrahltes Salz im ultravioletten Lichte stets farblos wird.

#### Die Ursachen der Blaufärbung des Steinsalzes.

Die vielen Hypothesen, welche bezüglich dieser Färbung aufgestellt wurden, will ich hier nicht nochmals besprechen; ich verweise auf meine früheren Ausführungen in meinem Werke: »Das Radium und die Farben«, wo auch die Literatur angegeben ist. In Betracht kommen namentlich H. Siedentopf's Hypothese, wonach die blaue Farbe durch Natrium verursacht ist, und die Ansicht Fr. Wiedemann's und G. Schmidt's, daß sich ein Subchlorid  $\text{Na}_2\text{Cl}$  bilde. Die anderen älteren Hypothesen kommen kaum mehr in Betracht und auch die der organischen Substanz als Färbemittel können nach meinen letzten Versuchen nicht mehr herangezogen werden.

Gegen die Hypothese Siedentopf's, daß kolloides Natrium die Färbung verursacht, sprechen folgende Gründe: Nach den Untersuchungen von G. Spezia<sup>1</sup> ist die alkalische Reaktion ebenso bei farblosem Steinsalz nachweisbar und daher kein Beweis, Natrium als Färbemittel anzunehmen. Ferner ist das Verhalten bei Bestrahlungen in Radium, Kathodenstrahlen sowie ultravioletten Strahlen für natürliches und künstliches grundverschieden und insbesondere die Erhitzungsversuche sprechen

---

<sup>1</sup> Zentralbl. f. Miner. etc., 1910.

nicht für diese Annahme, da das Verhalten so große Unterschiede zeigt. Ich denke mehr an Natriumionen als an ein grobes Gemenge von Steinsalz und Natrium wie bei dem künstlich gefärbten.

Es fragt sich, welches die Einwirkung der Kathodenstrahlen ist bei der Blaufärbung; das Nächstliegende wäre wohl auch hier, an Natrium zu denken. Dagegen kann die gelbe Färbung mit Radiumstrahlen nicht von Natrium herrühren. Ich erinnere an den von mir gemachten Versuch, wobei Chlornatriumlösung durch Radium gelb wurde und diese Farbe wahrscheinlich am Chlor haftet.<sup>1</sup> Es könnte also in letzterem Falle die Farbe der Chlorionen, im Falle der Kathodenstrahlen die Farbe der Natriumionen erscheinen; Ultraviolette Strahlen hätten die Tendenz, beide zum Verschwinden zu bringen. Über jene Ansicht kann vielleicht eine Leitfähigkeitsmessung während der Bestrahlung Aufschluß geben, welche ich mir vorbehalten.

Daß die Blaufärbung durch Strahlung zustande kommt, wenn auch nicht durch Radiumstrahlung, scheint jetzt wahrscheinlicher; man hat ja schon früher an Kaliumstrahlung gedacht.

Über die Kaliumstrahlung existiert bereits eine nicht unbeträchtliche Literatur, welche zeigt, daß eine solche stattfindet. Nach E. Henriot und G. Vavon<sup>2</sup> wären diese Strahlen mit  $\beta$ -Strahlen ident; da nun andererseits Kathodenstrahlen den  $\beta$ -Strahlen sehr nahe stehen, so könnte die Wirkung der Kaliumstrahlen denen der Kathodenstrahlen gleichkommen, wobei aber in diesem Falle nicht vergessen werden darf, daß ja die verschiedenen Kathodenstrahlen auch verschiedene Wirkung haben je nach ihrer Härte.

Die Kaliumstrahlen als Ursache der Blaufärbung haben daher große Wahrscheinlichkeit, doch wäre noch zu untersuchen, ob das geologische Auftreten der Kalisalze damit stimmt.

#### Sylvin.

Nach E. Goldstein wird Chlorkalium, gegläht, durch Kathodenstrahlen violett, aber diese Nachfarbe ist eine ober-

<sup>1</sup> L. c., p. 129.

<sup>2</sup> C. R., 149, 30 (1909).



flächliche. Natürlicher Sylvin von Staßfurt wurde nach meinen früheren Versuchen durch Kathodenstrahlen schwach bläulich.

Bei Wiederholung dieses Versuches wurde im starken Vakuum Sylvin violett ( $21^b$  der Radde'schen Farbenskala); die Färbung ist nur oberflächlich.

Mit Radium hatte ich zum Teil keine Veränderung erhalten bei Sylvin von Staßfurt, dagegen war solcher von Kałusz heliotrop geworden.

### Korund.

Bezüglich der Radiumbestrahlung wissen wir, daß Saphir sich gelb färbt. Meyère<sup>1</sup> hat gefunden, daß auch Röntgenstrahlen ihn ähnlich färben, worüber auch besonders A. Borda<sup>2</sup> Versuche angestellt hat.

Ferner fand ich, daß durch Radiumbestrahlung veränderter Saphir wieder blau wird, wenn man ihn dem Bogenlichte aussetzt. Mit Kathodenstrahlen habe ich früher beobachtet, daß weißer Saphir gelbgrau wird.<sup>3</sup>

Bei den neuerdings durchgeführten Versuchen habe ich konstatiert, daß blauer Saphir blaugrünlich mit gelben Flecken wurde.

Dagegen zeigte ein dunkler Saphir von der Iserwiese, der auch mit Radium sich anders verhält und dunkler wird, auch bei der Behandlung mit Kathodenstrahlen ein dunkleres Blau.

Das Verhalten ist also ein analoges bei Bestrahlung mit Radiumstrahlen und mit Kathodenstrahlen.

Das Phosphoreszenzlicht ist bei weißem Saphir rotviolett, bei hellerem blauen Saphir bläulich bis grünlichblau, bei dunklem Saphir ist es sehr schwach und seine Farbe ist dunkelblau.

Ein künstlicher Saphir, nach dem neuesten Verfahren von Verneuil in Paris synthetisch dargestellt, der nach Untersuchungen von R. Brauns und auch von v. Löhr im Gegensatz zu den früheren synthetischen Saphiren krystallisiert und nicht glasig ist und dessen Färbemittel aus Eisen- und

<sup>1</sup> C. R., 150 (1910).

<sup>2</sup> C. R., 145, 710; 146, 21 (1907).

<sup>3</sup> L. c., 37.

Titandioxyd bestehen soll, wurde mit Kathodenstrahlen behandelt; er hatte eine hellblaue Farbe, welche nach der Bestrahlung unverändert blieb.

Das Phosphoreszenzlicht war im schwächeren Vakuum blaßblau und ziemlich stark; im starken Vakuum war die Farbe mehr blauviolett.

#### Hyazinth und Zirkon.

Geglühte Hyazinthe werden bekanntlich viel heller, fast farblos und bekommen bei Bestrahlung mit Radium ihre frühere charakteristische Farbe wieder. Es zeigte sich nun, daß der Effekt bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen ein ganz ähnlicher war, so daß es also wahrscheinlich ist, daß es die  $\beta$ -Strahlen des Radiums sind, welche die erstgenannte Verfärbung hervorbringen.

Durch Glühen ganz hell gewordene Hyazinthe wurden nach zweistündiger Bestrahlung zinnoberfarben, beziehungsweise orange ( $3^m$  und  $4^e$ ).

Das Phosphoreszenzlicht ist bei schwachem Vakuum bläulichweiß, bei starkem mehr blau bei wenig starker Lumineszenz.

Weißer Zirkon. Bei farblosem Zirkon vom Fundorte Pfitsch habe ich durch Bestrahlung mit  $\frac{1}{2}$  g Radiumchlorid eine hellbräunliche Färbung erzielt,<sup>1</sup> während R. Brauns mit 1 mg keine Farbenveränderung erhalten konnte.

Kathodenstrahlen bringen diese Färbung, die, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, mit Radiumstrahlen nur schwer sich einstellt, viel rascher zustande. Bereits nach zirka  $1\frac{1}{2}$  Stunden war weißer Zirkon braun geworden, er hatte aber nicht die Hyazinthfarbe, sondern mehr jene angenommen, wie sie die braunen Zirkone aus Zirkonsyeniten zeigen.

Das Phosphoreszenzlicht des weißen Zirkons ist bei schwachem Vakuum mehr bläulich, bei starkem Vakuum ist es ziemlich intensiv und mehr grünlichblau.

#### Rubin.

Rubin vom Ural zeigte tiefdunkelrotes Phosphoreszenzlicht, welches im starken Vakuum etwas mehr dunkelrotgelb

<sup>1</sup> C. Doelter und H. Sirk, Sitzungsber. der Wiener Akad., 119 (1910).

wird. Kunstrubin ist im Phosphoreszenzlicht mehr gelblichrot, im starken Vakuum wird er mehr gelb. Ähnlich verhielt sich auch ein Rubin von Ceylon. Eine dauernde Farbenveränderung trat nicht ein.

Beide werden bei Erhitzung im Sauerstoffstrom braun und im Wasserstoffstrom bei  $500^{\circ}$  grau, nehmen aber beim Erkalten ihre frühere Farbe an.

### Topas.

Brasilianischer Topas war bei einem früheren Versuch fast gar nicht verändert worden, während bei der jetzigen Disposition eine merkliche, wenn auch nicht bedeutende Änderung in dem Sinne erfolgte, daß er intensiver gelb wurde.

Röntgenstrahlen wie Radiumstrahlen wirken sehr energisch. Die beobachtete Phosphoreszenz mit Kathodenstrahlen war schwach gelblichrot.

### Kunzit ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ).

Das merkwürdige Verhalten des Kunzits sowohl bezüglich seiner Färbung durch Radiumstrahlen als auch, was seine Phosphoreszenz anbelangt, ist bekannt.

Mit Röntgenstrahlen trat keine merkliche Verfärbung ein. Mit Kathodenstrahlen wurde ein schön blaßrosa gefärbter Stein nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden oliv gefärbt (nach der Radde'schen Farbenskala 37<sup>9</sup> graugrün). Das Phosphoreszenzlicht ist nicht rot wie bei Radiumbestrahlung, sondern orange bei geringem, gelb bei starkem Vakuum. Die Verfärbung mit Radium dürfte vorwiegend durch  $\beta$ -Strahlen entstanden sein.

Ich bestrahlte unveränderten natürlichen Kunzit mit Bogenlicht (mit Kohlen von Reiniger, Gebbert und Schall) und konstatierte keine Veränderung. Dagegen wird durch Radiumbestrahlung verändertem Kunzit wieder seine ursprüngliche Farbe im Bogenlichte zurückgegeben.

Dem Lichte einer Quecksilberlampe von Heraeus ausgesetzt, wird natürlicher unbestrahlter Kunzit ganz entfärbt, nachdem er durch das Stadium der Gelbfärbung gegangen, verhält sich also in anderer Art als bei Bestrahlung mit Bogenlicht.



Die Veränderungen beim Erhitzen habe ich früher geschildert.<sup>1</sup> Durch ultraviolette Strahlen entfärbter Kunzit wird durch Kathodenstrahlen ebenfalls oliv.

### **Baryt.**

Baryt wird mit Radium bläulich, ebenso Cölestin, wenn er früher farblos war. Durch das Licht der Quecksilberlampe wird blauer Baryt oder Cölestin nur wenig blässer.

Beim Erhitzen natürlicher, unbestrahlter Baryte verschwindet die blaue Farbe.

Die Temperatur, bei welcher Cölestin vom Herregrund farblos im Sauerstoffstrom wurde, ist 210°, für einen bläulichen Baryt von Przibram, 230°.

---

### **Die Färbungen der Mineralien.**

Die diluten Färbungen der Mineralien dürften in vielen Fällen durch Radiumstrahlen oder ähnliche Strahlungen erzeugt sein; hierbei kommen die durch isomorph beigemengte Färbemittel gefärbten nicht in Betracht. Als Verfärber, welche die Strahlen liefern, kommen außer den eigentlichen radioaktiven Mineralien, die Uran oder Thorium in wägbaren Mengen enthalten, die aber bekanntlich nicht sehr häufig und auch wenig verbreitet sind, auch solche Mineralien in Betracht, welche äußerst schwach radioaktiv sind. Das sind solche, die in Pulverform im Elektroskop kaum eine Einwirkung geben oder wenigstens nur eine minimale.

Deutlich wird bei diesen die Radioaktivität erst, wenn man nach der Strutt'schen Methode die Mineralien löst und die Emanation in ein Luftvolumen austreibt, um dann die Leitfähigkeit dieser zu messen. Da werden dann manche Mineralien als radioaktiv erkannt, so die verschiedenen Zirkone (von denen nur der grüne stärkere Radioaktivität zeigt, abgesehen von einigen unreinen, stark radioaktiven), der Rutil, Titaneisen, Perowskit und viele andere, deren Radioaktivität sonst nicht erkennbar ist.

---

<sup>1</sup> Das Radium etc., p. 23.

Aber auch die meisten Gesteine hat Strutt als radioaktive, wenn auch nur sehr schwache, nachgewiesen.

Manche Mineralien werden durch mikroskopische Einschlüsse radioaktiver Stoffe, dann auch durch Einschlüsse von radioaktiven Gasen und Flüssigkeiten selbst radioaktiv; es sind also solche, welche erborgte Aktivität zeigen. Wahrscheinlich gehören die meisten der letzterwähnten Mineralien auch zu ihnen.

Bezüglich der Radioaktivität muß man also unterscheiden diejenigen Mineralien, die wirklich durch ihre Bestandteile radioaktiv sind, das sind die uran-, radium- und thoriumhaltigen, ferner die pseudoradioaktiven, die durch Einschlüsse oder Verunreinigungen radioaktiv sind.

Andere können vielleicht durch Quellen radioaktiv werden, wie Baryt, Cölestin, falls sie nicht von Anfang an minimalste Mengen eines isomorphen Radiumsalzes enthalten haben, was nicht konstatierbar ist.

Manche Mineralien färben sich von selbst, indem sie winzigste Mengen von Uran oder Radium, wahrscheinlich in Form von Einschlüssen, enthalten, abgesehen, daß auch kleinste Mengen von Thorium ihnen chemisch beigemischt sein könnten.

Die schwach radioaktiven Mineralien werden also auf die benachbarten einwirken können und Verfärbungen hervorbringen, außerdem wirken radioaktive Quellen, Gase etc. auf ihre Umgebung. Den größten Anteil an der Verfärbung dürften aber die Einschlüsse der Mineralien haben, und zwar von solchen radioaktiven Mineralien, deren Radioaktivität eine äußerst geringe ist, wie die früher erwähnten; solche Mineralien färben sich selbst, während andere durch ihre Umgebung gefärbt werden.

Unter den Mineralien, für welche eine Färbung durch radioaktive Stoffe wahrscheinlich ist, möchte ich nennen die Korundvarietäten, insbesondere die verschiedenen Saphire, Flußspat, Steinsalz, Baryt, Cölestin, Apatit, Calcit, die Quarzvarietäten, Zirkon, Spodumen, Kunzit, Topas, Rutil, zum Teil Boracit, nur zum kleinen Teil Diamant.

Ein Teil der Mineralien, zu welchen ich die Korunde, Quarzvarietäten, Calcit, Hauyn, Topas rechnen möchte, wird durch schwach radioaktive Begleitmineralien gefärbt, wahrscheinlich

durch Zirkon, Titanmineralien, seltener durch thorium- und uranhaltige Mineralien.

Wie verhält es sich jedoch mit jenen Mineralien, welche mit Radium eine entgegengesetzte Färbung geben als ihre natürliche Farbe? Dies ist beispielsweise bei Saphir der Fall, der ja durch Radium gelb wird, oder bei bläulichem Topas, der ebenfalls gelb wird; hier kann man also sagen, daß Radiumstrahlen wohl nicht gewirkt haben. Dagegen wissen wir, daß ultraviolette Strahlen, also auch Sonnenlicht, die gelb gewordenen Saphire wieder blau färben. Wenn sich auch daraus schließen ließe, daß gelbe Saphire durch langes Verweilen (natürlich handelt es sich hier um Hunderttausende von Jahren) an der Oberfläche blau werden, so kann man doch kaum annehmen, daß dies die alleinige Ursache der blauen Färbung sein kann.

Erwägt man aber, wie kompliziert namentlich die kolloiden Färbungen sind und daß hier die verschiedensten Farben eintreten können bei Veränderung der Teilchengröße und ihrer Abstände, daß ferner die Farben wechseln können bei positiv und negativ geladenen Kolloiden,<sup>1</sup> so wird man vielleicht auch die verschiedene Färbung solchen Verhältnissen zuschreiben.

Dann ist auch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß auch andere Strahlen als die uns bekannten Röntgen-, Kathoden-, Radiumstrahlen in der Natur vorhanden sein können. So wissen wir, daß z. B. nicht nur Radium und Thorium Strahlen aussenden, sondern, daß auch Kalium Strahlen erzeugt, welche vielleicht die Färbung des Steinsalzes hervorbringen.

Es ist aber auch noch die Möglichkeit weiterer Strahlungen als die von Kalium emittierten vorhanden und sogar wahrscheinlich; man kann daher nicht nur die bisher bekannten Radiumstrahlen allein als die Ursachen der Färbungen heranziehen.

Dagegen werden wir mit weniger Sicherheit dort eine Färbung durch Strahlen zu erwarten haben, wo verschiedene Oxyde eines Metalles als Färbemittel dienen; denn Oxydationen wie auch Reduktionen können auch auf andere Weise zustande

---

<sup>1</sup> A. Schmauss, Physik. Z., 6 (1905).



kommen, wenn auch der Weg durch die Strahlung nicht ausgeschlossen ist. Hier ist aber eine andere und größere Wahrscheinlichkeit vorhanden in der Aufnahme von Bestandteilen aus der Mutterlauge.

Als Färbemittel sind in vielen Fällen die aus dem Muttergestein stammenden Bestandteile in Betracht zu ziehen, die in Gestalt fester Lösungen vorkommen; wie aus einer gefärbten Lösung sich farbige Krystalle bilden können (vgl. darüber die Versuche P. Gaubert's<sup>1</sup>), so wird dies auch bei den natürlichen Krystallen, ob sie nun aus wässerigen Lösungen oder aus Schmelzen entstanden sind, der Fall sein. Ich verstehe unter fester Lösung sowohl solche mit isomorphen Bestandteilen als auch jene mit nicht isomorphen Beimengungen.

Nur müssen wir bei diesen beide Färbungen unterscheiden als isomorphe feste Lösungen und solche, bei welchen eine nicht isomorphe Beimengung vorhanden ist; diese halte ich nicht für mechanische (oder, wie auch oft gesagt wird, grobe Konglomerate), sondern für physikalische Gemenge, welche hierin meiner Ansicht nach mit streng isomorphen Gemengen in eine Gruppe gehören, der wohl auch die anomalen Mischkrystalle anzureihen wären. Indessen ist diese schwierige Frage noch zu wenig eingehend studiert, um darüber ein definitives Urteil zu fällen, wie auch die Ansichten darüber ja sehr verschieden sind.<sup>2</sup>

Es tritt nun die Frage auf, wie die durch Radium- oder Kathodenstrahlen entstehenden Färbungen zu erklären sind. Wichtig ist dabei, daß farblose Mineralien wie auch Gläser Farben annehmen; man kann hier weniger Oxydationen oder Reduktionen annehmen, sondern vielmehr Elektrolyse oder Ionisierung. Es ist also jedenfalls ein Farbstoff, welcher mit der chemischen Zusammensetzung des sich färbenden Minerals im Zusammenhang steht; es läßt sich aber nicht entscheiden, ob der Farbstoff aus der Verbindung, welche das Mineral zusammensetzt, selbst entsteht oder etwa durch eine minimale Beimengung. So können Gläser und von Mineralien z. B. der

<sup>1</sup> Bull. soc. min., 23 (1900).

<sup>2</sup> Vgl. A. Johnsen, N. J. f. Min. etc., 1903II, 93.

Quarz kleine Beimengungen enthalten; bei Quarz ist durch E. Warburg Natriumsilikat nachgewiesen.

Von den durch Radium ausgesandten Strahlen sind es wohl nur die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen,<sup>1</sup> welche bei der Färbung in Betracht kommen, da die Durchdringung der  $\alpha$ -Strahlen ja eine minimale ist; diese können aber oberflächlich wirken. In manchen Fällen scheinen eher die  $\beta$ -Strahlen, in anderen mehr die  $\gamma$ -Strahlen gewirkt zu haben.  $\alpha$ -Strahlen können nur eine Oberflächenerscheinung erzeugen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß man aus diesen Färbungen der Mineralien auch Schlüsse auf ihr relatives Alter ziehen könnte, denn je intensiver die Färbung ist, desto länger muß die Einwirkung gedauert haben, vorausgesetzt, daß dieselben Mengen radioaktiver Substanz einwirkten. Dazu sind aber zuerst exakte Versuche nötig, um den Zusammenhang zwischen Intensität der Färbung und der Zeitdauer der Bestrahlung ausfindig zu machen.

---

Wenn wir auch über die Natur der Färbemittel bis jetzt noch nicht ganz im klaren sind, so sind wir doch der Lösung der einschlägigen Fragen insofern einigermaßen näher gerückt, als wir viele frühere Hypothesen eliminieren können, so die durch Kohlenwasserstoffe oder seltene Erden oder überhaupt durch dem betreffenden Mineral ganz fremde Bestandteile. Die Färbemittel sind im Mineral selbst oder in seiner Mutterlauge zu suchen; viele entstehen durch Bestrahlung, welche Ionisation verursacht, während andere in Form fester Lösungen Eisen, Chrom, Mangan usw. aus der Mutterlauge aufnehmen.

Als Beispiele für letztere kommen in Betracht: Turmalin, Smaragd, zum Teil Diamant, zum größten Teil Rubin.

Wir haben daher ursprünglich gefärbte (1 und 2) und nachträglich gefärbte (3).

<sup>1</sup> C. Doelter und H. Sirk, Sitzungsberichte der Wiener Akad., 119 (1910).

Man wird daher die Mineralfärbungen unterscheiden in

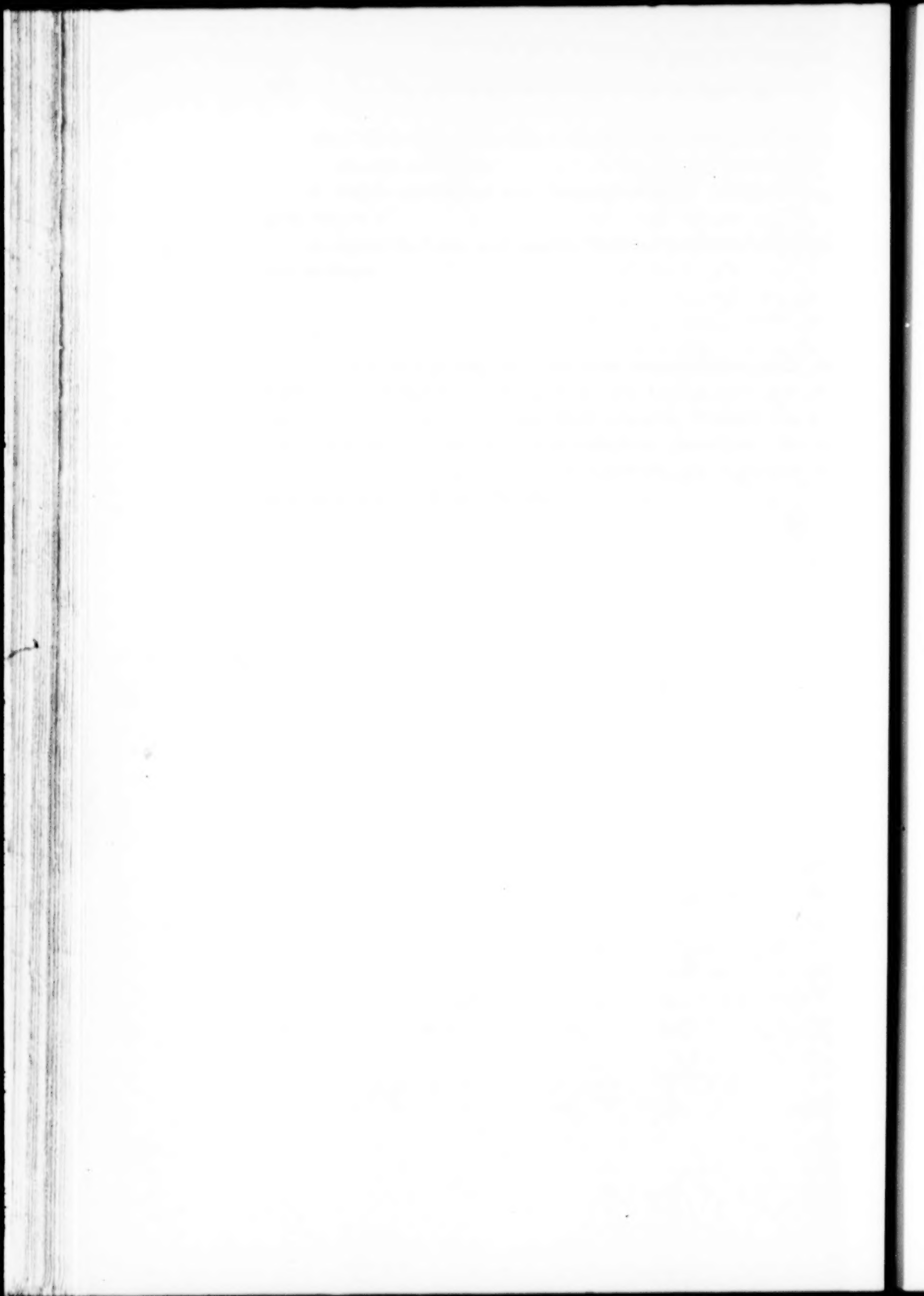
1. idiochromatische;
  2. durch Aufnahme von Bestandteilen in fester Lösung gefärbte;
  3. durch Radium- und andere Strahlen gefärbte, ursprünglich farblose.
- 

Bei der Ausführung der Versuche unterstützten mich die Herren Privatdozent Dr. Haschek, Dr. Leitmeier und Dr. Sirk, welchen ich hier meinen Dank abstatte. Endlich bin ich dem Vorstande des II. physikalischen Institutes Hofrat F. Exner für die Erlaubnis, die Apparate des Institutes zu benutzen, zu Dank verpflichtet.

---







## Zur Kenntnis der Pikrinsäurefärbungen

von

**G. v. Georgievics.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Pikrinsäure ist seit jeher mit besonderer Vorliebe zu Versuchen verwendet worden, welche zur Aufklärung des Färbeprozesses dienen sollten; einerseits wohl darum, weil sie viel leichter als andere Farbstoffe in reiner Form erhältlich ist, andererseits aber auch deshalb, weil man im Hinblick auf ihre eminente Verbindungsfähigkeit mit Recht annehmen konnte, daß die bisher vergeblich gesuchte chemische Verbindung eines Farbstoffes mit Wolle oder Seide, mit Hilfe von Pikrinsäure als Farbstoff noch am ehesten zu finden sein müßte.

Leider sind aber die Schwierigkeiten, mit welchen man bei solchen Versuchen überhaupt zu kämpfen hat, gerade hier besonders groß. Bei keinem der zahlreichen Farbstoffe, die ich von dem genannten Standpunkte aus studiert habe, hatte ich so zahlreiche Mißerfolge wie bei Pikrinsäure. Dieselben bestanden hauptsächlich darin, daß häufig Versuche, die unter scheinbar vollkommen gleichen Bedingungen ausgeführt worden waren, keine übereinstimmenden Resultate ergaben. Ich habe es aus diesem Grunde vorläufig aufgegeben, eine gründliche Untersuchung der Pikrinsäurefärbungen durchzuführen und mich entschlossen, die bisher erhaltenen Resultate, welche zum Teil recht auffallend sind, zu publizieren.

Das überraschendste Resultat ist die bei zwei verschiedenen Konzentrationen ermittelte Tatsache, daß Schwefelsäure bei den Pikrinsäurefärbungen nicht jene Rolle spielt, die man ihr bei



dem Prozeß des Färbens mit Säurefarbstoffen zuschreibt. Bei dem letzteren wird nämlich die Adsorption der Farbsäure durch die Faser erst durch den Zusatz von Schwefelsäure (oder einer anderen Säure) ermöglicht, während Pikrinsäure aus wässriger Lösung in ungefähr derselben Menge wie aus schwefelsaurer Lösung adsorbiert wird.

1. Versuch. 2 g (vorher gereinigtes) Kammgarn wurden mit 0.06 g Pikrinsäure in einer Flotte von 350 cm<sup>3</sup> 1 1/4 Stunde lang gekocht.

2. Versuch. Geradeso wie bei Nr. 1, aber unter Zusatz von 0.04 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Aufgenommener Farbstoff bei Nr. 1 ..... 0.038 g.

Aufgenommener Farbstoff bei Nr. 2 ..... 0.034 g.

3. Versuch. 2 g desselben Kammgarns wurden mit 0.03 g Pikrinsäure in einer Flotte von 350 cm<sup>3</sup> 1 1/2 Stunden lang gekocht.

4. Versuch. Wie bei Nr. 3, aber unter Zusatz von 0.04 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Aufgenommener Farbstoff bei Nr. 3 ..... 0.009 g.

Aufgenommener Farbstoff bei Nr. 4 ..... 0.014 g.

Die Versuche haben also ergeben, daß in einem Falle die Adsorption von Pikrinsäure durch Schwefelsäure gehemmt, in dem zweiten gefördert worden ist. Die allgemeine Regel, zufolge welcher für die Adsorption von Säurefarbstoffen ein Säurezusatz — wenigstens für praktische Zwecke — unbedingt nötig ist, gilt daher nicht mehr.

Die obigen Versuche lassen weiters erkennen, daß die Konzentrationsverhältnisse hier eine besondere Rolle spielen.

Auch in bezug auf den Einfluß, welchen die Temperatur auf die Fixation der Färbung ausübt, verhält sich Pikrinsäure anders als andere Farbsäuren, da ihre in schwefelsaurem Bad auf Wolle kalt erzeugten Färbungen gegen Wasser den gleichen Grad von Echtheit (oder besser gesagt Unechtheit) aufweisen wie die, welche man bei längerem Kochen erhält.

Pikrinsäure-Seidenfärbungen. Für Seide besitzt Pikrinsäure ebenfalls eine starke Affinität, so daß man auch hier dunkle Färbungen ohne den sonst üblichen Zusatz von Schwefelsäure zum Farbbad herstellen kann.

Solche Färbungen sind von J. Walker und J. R. Appleyard<sup>1</sup> in ihrer mustergültigen Untersuchung über die

<sup>1</sup> Journ. of the Chem. Soc. 1896, p. 1334.

Adsorption von Säuren durch Seide ausgeführt worden, indem sie je 2 g Seide in 100 cm<sup>3</sup> einer Pikrinsäurelösung (von wechselnder Konzentration) während 40 Stunden auf 60° C. erhitzten. Es ergab sich, daß die Verteilung der Pikrinsäure zwischen Faser und Flotte gemäß dem Ausdruck  $\frac{C_{\text{Faser}}}{\sqrt[2.7]{C_{\text{Flotte}}}} = \text{konstant}$  vor sich geht.

Es schien mir nun von Interesse zu untersuchen, ob nicht vielleicht dieser Vorgang von der Temperatur unabhängig ist, da es in mancher Hinsicht vorteilhafter wäre, wenn man solche Versuche bei gewöhnlicher Temperatur ausführen könnte. Die Untersuchung hat diese Vermutung bestätigt.

Die zu diesen Versuchen verwendete Seide — eine außerordentlich feine Pongeseide — wurde in folgender Weise gereinigt: Ausgekocht mit Wasser, in einer heißen Lösung von 12.5 g Salzsäure im Liter 1 Stunde lang behandelt, mit Wasser ausgewaschen, in einer handwarmen, schwach alkalisch reagierenden Lösung von Ammoncarbonat eine Zeitlang behandelt, gewaschen mit Wasser, gewaschen mit einem schwach essig-sauer gemachten Wasser, hierauf noch mit reinem heißen Wasser mehrmals gewaschen und schließlich an der Luft getrocknet. Die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen beziehen sich auf lufttrockene Seide, deren Wassergehalt (durch Trocknen bei 105° C. ermittelt) 8.15% betrug. Die Farbflotten mit der Seide wurden in verschlossenen Erlenmeyerkölbchen an einem dunklen Ort unter zeitweiligem Schütteln bis zum Eintritt des Gleichgewichts stehen gelassen. Das dauerte etwa vier Wochen. Zur späteren Ermittlung der adsorbierten Farbstoffmengen auf kolorimetrischem Weg wurden zwei Pikrinsäurelösungen, eine für die Bestimmung der verdünnten, die zweite, entsprechend stärkere Lösung für den Vergleich mit den konzentrierteren Flotten in ebensolchen Kölbchen, an demselben Ort ebenso lange stehen gelassen, da es nicht bekannt ist, ob und in welchem Grade eine Veränderung wässriger Pikrinsäurelösungen beim Stehen statthat.

Versuch Nr.	Menge der Seide	Menge der Pikrinsäure	Menge der Flotte	Pikrinsäure		$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ <sup>1</sup>	$\frac{C_{\text{Faser}}}{\sqrt[2]{64} C_{\text{Flotte}}}$
				in der Flotte geblieben	von der Seide aufgenommen		
1	1 g	0.02 g	100 cm <sup>3</sup>	0.0089 g	0.0111 g	125	6.6
2	1	0.04	100	0.0171	0.0229	134	10.7
3	1	0.1	100	0.0619	0.038	61	10.9
4	1	0.2	100	0.141	0.059	42	12
5	1	0.4	100	0.33	0.07	21	10.7

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgendes: Die Versuche 2, 3, 5 stimmen sowohl untereinander, wie auch mit dem von Walker und Appleyard erhaltenen Resultat vorzüglich überein. Diese Forscher hatten als Wurzelexponenten für den Ausdruck in der letzten Spalte 2.7 gefunden; bei meinen Versuchen ist derselbe 2.64. Die Abweichung der Konstanten bei Versuch 4 (12 statt 11) ist offenbar auf einen kleinen Versuchsfehler zurückzuführen, die von Nr. 4 ist aber bedeutend größer.

Es erscheint also hiermit bewiesen, daß die Art der Verteilung der Pikrinsäure zwischen Wasser und Seide von der Temperatur unabhängig ist. Es hat sich auch gezeigt, daß, so wie bei den entsprechenden Färbungen auf Wolle, die Haftfestigkeit der Pikrinsäure-Seidenfärbungen gegen Wasser von der Temperatur, bei welcher sie erzeugt worden sind, unabhängig ist.

Eine besondere Besprechung erheischt der Versuch Nr. 1. Während nämlich, wie schon erwähnt, die Differenz des Versuches 4 gegenüber 2, 3 und 5 nur unwesentlich ist und eine Betrachtung der Werte für  $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$  erkennen läßt, daß hier eine besondere Abweichung von der Norm nicht stattgefunden hat, springt der Versuch 1 vollkommen aus der Reihe heraus, indem hier nicht ein Größerwerden des genannten Ausdruckes, sondern

<sup>1</sup> »C<sub>Faser</sub>« bedeutet die von 100 g Seide aufgenommene und »C<sub>Flotte</sub>« die in 100 cm<sup>3</sup> der Flotte verbliebene Menge von Pikrinsäure.



sogar ein Kleinerwerden desselben eintritt. Während also bei den in den Versuchen 2, 3, 4 und 5 angewendeten Konzentrationen die bei den meisten Färbungen herrschende Gesetzmäßigkeit, zufolge welcher aus verdünnten Farblösungen relativ mehr Farbstoff als aus konzentrierteren aufgenommen wird, Geltung hat, würde aus dem Fallen des Wertes für  $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$  bei Versuch Nr. 1 der Schluß zu ziehen sein, daß bei sehr stark verdünnten Lösungen von Pikrinsäure eine Umkehrung eintritt. Etwas Ähnliches ist bei Adsorptionsvorgängen bisher noch nicht beobachtet worden und würde zu der Annahme führen, daß in diesem Falle die Natur des Vorganges eine andere sein könnte. Dieses Verhalten würde auch mit einer anderen Tatsache im Einklang stehen, die, wenn ich nicht irre, von Sisley zuerst beobachtet worden ist. Behandelt man nämlich Seide in äußerst verdünnten Lösungen von Pikrinsäure, deren Färbung eben noch gut sichtbar ist, so wird keine Spur von Farbstoff aufgenommen. Es wäre aber immerhin noch möglich, daß die Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide aus so stark verdünnten Lösungen außerordentlich langsam vor sich geht und daß infolgedessen das Gleichgewicht in der Verteilung des Farbstoffes zwischen Faser und Flotte bei dem Versuch Nr. 1 noch nicht eingetreten war. Hierüber werden spätere Versuche zu entscheiden haben.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Färbungen von Pikrinsäure auf Seide durch wiederholte Behandlung mit Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen abgezogen werden können. Die Löslichkeit dieser Färbungen in heißem Alkohol ist schon früher mitgeteilt worden.<sup>1</sup>

Pikrinsäure-Naphthalin. Von verschiedenen Seiten ist die Vermutung geäußert worden, daß beim Färben von animalischen Fasern mit Säurefarbstoffen molekulare Verbindungen von Farbsäure und Fasersubstanz entstehen dürften. Die Leichtigkeit, mit welcher sich Pikrinsäure mit Naphthalin verbindet, bot die Möglichkeit, die Zulässigkeit dieser Annahme zu prüfen. Es wurden 0.5 g Naphthalin in Alkohol gelöst, die

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie, II. Jahrg., p. 254.

Lösung in Wasser gegossen und das in fein verteilter Form ausgeschiedene Naphthalin in eine konzentrierte Lösung von Pikrinsäure in Wasser gebracht.<sup>1</sup> Die ganze Lösung enthielt mehr Pikrinsäure als zur Bildung der Verbindung  $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$  nötig war. Nachdem täglich mehrmals umgeschüttelt worden war, wurde nach etwa  $2\frac{1}{2}$  Wochen die vom Naphthalin fixierte Farbstoffmenge indirekt durch Bestimmung des Farbstoffgehaltes der Lösung auf kolorimetrischem Wege ermittelt. Die Farbstoffaufnahme betrug rund 0.5 g. Naphthalin hatte also 100% Farbstoff aufgenommen, während Seide oder überhaupt Gespinnstfasern nicht befähigt sind, auch nur annähernd gleiche Farbstoffmengen aufzunehmen. Das entstandene Naphthalin-pikrat wurde dann filtriert<sup>2</sup> und auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Die kolorimetrischen Bestimmungen im Waschwasser zeigten bald einen konstanten Farbstoffgehalt von zirka 0.08 g Farbstoff in 100  $cm^3$ . Es konnte angenommen werden, daß Naphthalin aus einer Lösung von dieser Konzentration keine Pikrinsäure aufnehmen wird. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung: Eine Lösung von 0.08 g Pikrinsäure in 100  $cm^3$  Wasser wurde in zwei gleiche Gefäße gegeben, wovon das eine gefälltes Naphthalin enthielt. Ein Unterschied in der Farbstärke der beiden Lösungen war auch nach 10 Tagen nicht zu konstatieren.

Überträgt man diesen Versuch auf Seide, so erhält man ein ganz anderes Resultat: 1 g Seide (welche 0.03 g Pikrinsäure enthielt) wurde mit 150  $cm^3$   $H_2O$  einen Tag lang unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen. Die kolorimetrische Bestimmung der in Lösung gegangenen Menge von Pikrinsäure konnte nur annähernd richtig gemacht werden, weil die Lösung einen etwas anderen Farbton angenommen hatte; sie enthielt ungefähr 0.004 g Pikrinsäure. Wenn nun die Pikrinsäure-Seidenfärbung eine dem Naphthalin-pikrat analoge Verbindung wäre, so müßte man erwarten dürfen, daß Seide aus einer Lösung von 0.004 g Pikrinsäure in 150  $cm^3$  Wasser keinen

<sup>1</sup> Bei höherer Temperatur konnten die Versuche nicht gemacht werden, weil dann die feine Verteilung des Naphthalins aufgehoben wird.

<sup>2</sup> Ein spezieller Versuch ergab, daß das zur Anwendung gebrachte Filtrierpapier keine Pikrinsäure adsorbiert.

Farbstoff aufnehmen werde. Bringt man aber Seide in eine solche oder noch verdünntere Lösung oder in das oben erwähnte Waschwasser, so kann man schon nach einigen Minuten, auch ohne Kolorimeter konstatieren, daß die Seide Farbstoff aufnimmt und nach einigen Stunden ist fast der ganze Farbstoff aus der Lösung in die Seide gewandert.

Analoge Versuche mit Anthracen waren nicht durchführbar, weil das Anthracenpikrat gegen Wasser zu wenig beständig ist. P. Sisley<sup>1</sup> hat aber doch geglaubt, diesen Versuch machen zu können. Er fand, daß beim Erwärmen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Pikrinsäure mit 0.1 g Anthracen und 1 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure Anthracenpikrat gebildet wird und da dies ohne Schwefelsäure (in obiger Menge) nicht geschieht, so folgert er, daß hier ein dem Färben von animalischen Fasern mit Säurefarbstoffen analoger Vorgang vorliegt, da ja auch Säurefarbstoffe nur bei Gegenwart einer Säure von Wolle und Seide in einer für praktische Zwecke genügenden Menge aufgenommen werden.

Die nähere Betrachtung der Umstände, unter welchen Sisley seinen Versuch ausgeführt hat, zeigt aber sofort, daß die Art der Entstehung des Anthracenpikrats nicht nur keine Analogie mit der Bildung einer Färbung bei Säurefarbstoffen hat, sondern dieser geradezu entgegengesetzt verläuft. Wenn man nämlich einen Säurefarbstoff auf Wolle oder Seide anfärben will, so werden nur einige Prozent einer Säure (auf das Gewicht der zu färbenden Fasermenge bezogen) angewendet; nimmt man mehr, so wird die Farbstoffaufnahme gehemmt.<sup>2</sup> Sisley hat aber bei seinem Versuche Anthracen mit Pikrinsäure zu »färben« auf 0.1 g Anthracen rund 1 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, also zehnmal 100% Säure anwenden müssen, um die Bildung von Anthracenpikrat herbeizuführen! Sein Versuch beweist also das Gegenteil von dem, was er beweisen wollte. —

Schließlich mögen hier noch einige Versuche angeführt werden, die gemacht worden sind, um die Dunkelfärbung, welche Pikrinsäure beim Liegen an der Luft erleidet, zu er-

<sup>1</sup> Bull. Soc. chim., 3, 919; C. B., 1908, II., p. 1390.

<sup>2</sup> Georgievics, Monatsh. f. Chemie, 1894, p. 711.



klären. Die Raschheit, mit welcher diese, wenn auch nur ganz oberflächliche Färbung eintritt, machte es unwahrscheinlich, daß sie durch eine Salzbildung, etwa durch Bildung von Ammonpikrat bedingt sei. Es scheint dies aber doch der Fall zu sein, da der folgende Versuch, bei welchem es sich wohl um eine Salzbildung handelt, zeigt, wie leicht eine solche bei Pikrinsäure eintreten kann. Es wurde Pikrinsäure in luftdicht verschlossenen Glasröhren, sowie auch unter einer Glasglocke dem Lichte ausgesetzt. Hierbei war also die Luft, mit Ausnahme jener geringen Menge, die in den genannten Gefäßen enthalten war, von der Substanz ferngehalten. Es trat keine Dunkelfärbung der Pikrinsäure ein. Dies konnte aber möglicherweise durch die Eigenschaft des gewöhnlichen Glases, ultraviolette Licht nicht durchzulassen, bedingt sein. Es wurde daher Pikrinsäure in Eproutetten aus Uviolglas eingeschlossen, dem Lichte ausgesetzt. Es trat nach kurzer Zeit starke Gelbfärbung auf. Auffallenderweise war aber nur die (äußerst dünne) Schichte der Pikrinsäure, welche an den Glaswänden haftete, gelb gefärbt. Ebenso auffallend war es, daß diese Gelbfärbung bei allen zehn Röhren, die zur Anwendung kamen, genau an gleichen Stellen, und zwar an den beiden Enden der Röhren, nicht stattgefunden hatte. Das Licht spielt hierbei keine Rolle, da dieselbe Gelbfärbung auch beim Liegen der Röhren im Dunkeln eintrat. Die Röhren wurden nun geöffnet, die licht gebliebene Pikrinsäure ausgeleert, der an der Wandung des Glases haftende, intensiv gelb gefärbte Anteil mechanisch herausgebracht und durch mehrmalige Behandlung mit kaltem Benzol, in welchem diese gelbe Substanz sehr schwer löslich ist, von der Pikrinsäure getrennt. Die gelbe Substanz verpufft beim Erhitzen; der geringe Glührückstand zeigte im Spektralapparat nur ein Aufleuchten der Natriumlinie. Mit heißem Wasser behandelt, löst sich alles bis auf geringe Mengen einer graubraunen Substanz. Die Titration dieser Lösung mit Lauge ergab, daß nur etwa der siebente Teil der gelben Substanz Pikrinsäure in freiem Zustand sein konnte. Die in Frage kommende Gelbfärbung von Pikrinsäure ist also in diesem Falle wohl durch die Bildung eines Salzes bedingt.

Das oben beschriebene Verhalten der Pikrinsäure bietet nun auch die Möglichkeit, die auffallende Erscheinung, daß kalt hergestellte Pikrinsäure-Wollfärbungen beim Kochen mit Wasser dunkler werden,<sup>1</sup> in ungezwungener Weise zu erklären: Pikrinsäure wird beim Färben als solche von der Faser adsorbiert; durch das bei diesem Prozeß übliche Kochen entstehen basische Zersetzungsprodukte der Schafwolle, welche die Pikrinsäure zum Teil in ein Pikrat verwandeln, welches, wie alle Pikrate, dunkler gelb als freie Pikrinsäure gefärbt ist. Diese Erklärung steht in Übereinstimmung mit der von mir schon früher konstatierten Tatsache, daß dieses Dunklerwerden durch den Zusatz einer Mineralsäure gehemmt wird. Bei den Färbungen von Pikrinsäure auf Seide ist die besprochene Erscheinung kaum wahrnehmbar.

Daß aber auch in solchen dunkler gewordenen Pikrinsäurefärbungen Pikrinsäure zum größten Teil in freiem Zustand enthalten ist, habe ich im Jahre 1903 gezeigt, indem ich nachwies, daß die alkoholischen Auszüge solcher Färbungen auf Wolle und Seide fast nur freie Pikrinsäure enthalten.<sup>2</sup>

Das wäre also das zweite Beispiel einer Färbung, welche infolge einer Nebenreaktion nicht einheitlich ist. Den ersten Fall dieser Art habe ich bei Rosanilinfärbungen nachgewiesen,<sup>3</sup> bei welchen durch eine Säurewirkung auf Rosanilin ein violett-blauer Farbstoff in geringer Menge gebildet wird. —

Unerklärt bleibt aber noch immer das Dunklerwerden von wässerigen Pikrinsäurelösungen beim Kochen, das auch bei solchen Lösungen auftritt, welche etwas Salzsäure enthalten.

---

<sup>1</sup> Georgievics, Berl. Ber., 1906, p. 1537.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie, II. Jahrg., p. 254.

<sup>3</sup> Chem. Ztg., 1902, p. 130.





# Über das Beizfärbevermögen der Anthrachinonderivate und die Natur der Farblacke

(I. Teil)

von

**G. v. Georgievics.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Vor etwa 8 Jahren hatte ich mir die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang, welcher zwischen der Konstitution eines Farbstoffes und seiner Fähigkeit, mit Beizen Farblacke zu geben, besteht, durch das Studium der Beizenfärbungen der Oxyanthrachinone, bei welchen die Verhältnisse für eine solche Untersuchung am günstigsten schienen, zu ermitteln. Die in zwei Abhandlungen<sup>1</sup> bereits publizierten Resultate sind durch Untersuchung der zwei Monooxyanthrachinone, der 1.3, 1.4, 2.3, 1.5, 1.8, 2.6-Dioxyanthrachinone, der Sulfosäuren dieser Substanzen, weiters der 1.2.3, 1.2.4, 1.2.5, 1.2.6, 1.2.7, 1.2.8, 1.4.5-Trioxanthrachinone und der 1.2.3.4, 1.2.5.6, 1.2.7.8, 1.3.5.7, 1.4.5.8-Tetraoxanthrachinone erhalten worden.

In den folgenden Zeilen sollen die Resultate mitgeteilt werden, welche eine gleiche Untersuchung der 1.6, 1.7, 2.7-Dioxyanthrachinone, der 1.2.4.6, 1.2.4.7, 1.2.4.8-Tetraoxanthrachinone, des 1.2.3.5.6.7-Hexaoxyanthrachinons,

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, I. Jahrg., p. 623 und IV. Jahrg., p. 185.

des Octooxyanthrachinons und einiger Alkyl- und Alkylamino-anthrachinone ergeben hat.

Die meisten dieser Verbindungen verdanke ich der großen Liebenswürdigkeit der Elberfelder Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co., welchen ich auch an dieser Stelle herzlichen Dank sage.

Zunächst mögen die Färbeeigenschaften des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons, dessen Untersuchung früher<sup>1</sup> das interessanteste Resultat ergeben hatte, nochmals besprochen werden, weil die Richtigkeit meiner Schlußfolgerungen von Möhlau<sup>2</sup> bezweifelt worden ist.

Ich hatte nämlich konstatiert, daß das ziemlich stark entwickelte Beizfärbevermögen des Chinizarins (1.4-Dioxyanthrachinon) durch den Eintritt von weiteren Hydroxylgruppen in 5- und 8-Stellung in sehr auffallender Weise abgeschwächt wird, während man doch damals berechtigt war, das Entgegengesetzte zu erwarten. Möhlau glaubt nun gefunden zu haben, daß dieses auffallende Ergebnis »lediglich eine Frage der Löslichkeit ist«. Das in Rede stehende Tetraoxyanthrachinon wäre in Wasser außerordentlich schwer löslich und man könne daher nicht erwarten, daß es beim Färben unter gewöhnlichen Umständen Beizen anfärbe. Er fand, daß diese Substanz aus verdünnter Pyridinlösung die Beizen der Scheurerstreifen sehr kräftig anfärbt und glaubt daraus folgern zu dürfen, daß die Schlüsse, welche ich aus meinen diesbezüglichen Versuchen gezogen hatte, nicht zutreffend sind.

Hierauf habe ich zunächst zu erwidern, daß Pyridin eine Base ist und daß Farbstoffe von saurem Charakter, wie die Oxyanthrachinone, in einer basischen Lösung jedenfalls ein anderes Verhalten als in wässriger Lösung zeigen werden. Darauf deutet schon der Farbwechsel hin, der beim Verdünnen solcher Lösungen mit Wasser eintritt. Es wäre daher ganz gut denkbar, daß gerade jener bisher ganz unbekannte Umstand, der die Verbindung des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons mit Beizen verhindert, durch Auflösen desselben in

<sup>1</sup> L. c., IV. Jahrg., p. 188.

<sup>2</sup> Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Dresden.

der wässrigen Lösung einer Base zum Verschwinden gebracht wird. Bekannt ist jedem Fachmann dieses Gebietes, daß mitunter Färbungen, die in ammoniakalischer Lösung erzeugt werden, ganz anders aussehen wie die in normaler Weise erhaltenen Färbungen desselben Farbstoffes. Ich konnte mich auch überzeugen, daß viele Oxyanthrachinone, in wässriger Pyridinlösung gefärbt, Färbungen geben, die von den normalen recht verschieden sind. Es kann durch das Färben in wässriger Pyridinlösung nicht nur die Nuance, sondern auch die Art und Weise, wie die Verbindung des Farbstoffes mit der Beize zustande kommt, beeinflußt werden. Rufigallol z. B. zeigt, in normaler Weise gefärbt, deutlich eine geringere Verwandtschaft zu Beizen als Anthragallol, während beim Färben in wässriger Pyridinlösung dieser Unterschied verschwindet. Und doch spielt die Löslichkeit hier keine Rolle, denn Rufigallol ist in Wasser mindestens ebenso leicht (beziehungsweise schwer) löslich als Anthragallol. Aber auch in wässriger Pyridinlösung gefärbt, erweist sich das Lackbildungsvermögen des Chinizarins stärker entwickelt als das des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons!

Diesen Umstand hat Möhlau übersehen, weil er es offenbar unterlassen hat, die in Pyridinlösung erhaltenen Färbungen des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons mit den auf dieselbe Weise erzeugten Färbungen des Chinizarins zu vergleichen. Führt man diese Untersuchung aus, so ergibt sich folgendes: Chinizarin färbt Scheurerbeizen auch in wässriger Pyridinlösung kräftiger an als das 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon. Noch deutlicher zeigt sich die größere Verwandtschaft des Chinizarins zu Beizen, wenn man diese Färbungen mit verdünnter, kalter Essigsäure behandelt. Die schön blauen Färbungen des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons schlagen hierbei rasch vollkommen um, während die Färbungen des Chinizarins auf Gl, Al, Cu, Cr bei gleicher Behandlung noch erhalten bleiben.

Es drängt sich hier auch die Frage auf, ob man solche Beizfärbungen, wie z. B. die vollen Färbungen, welche die beiden in Rede stehenden Farbstoffe auf Y-Beize geben, im Hinblick auf ihre so geringe Beständigkeit gegen schwache Säuren überhaupt als Farblacke auffassen darf.



Aber auch die Färbungen auf gebeizter Schafwolle in wässriger Pyridinlösung, die Möhlau nicht in Betracht gezogen hat, zeigen, daß das Chinizarin ein stärker entwickeltes Beizfärbevermögen als das 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon besitzt. Auf Zinnbeize geben beide Farbstoffe vollkommen waschunechte Färbungen, die man als solche gar nicht gelten lassen kann. Auf Aluminiumbeize gibt Chinizarin eine Färbung, die auch nach langem Waschen (wobei viel Farbstoff abgelöst wird) ein volles, schönes Rot darstellt, während man mit 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon nur ein unscheinbares Grau erhält, da die im Farbbad entstehende graublaue Färbung beim Waschen fast ganz von der Faser abgelöst wird. Die besten Färbungen geben beide Farbstoffe auf Chrombeize: Chinizarin gibt ein dunkles rötliches Blau,<sup>1</sup> 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon ein helles Blau.<sup>2</sup> Auch hier erweist sich Chinizarin als der bessere Beizenfarbstoff.

Die oben besprochenen Färbungen sind in folgender Weise erzeugt worden: Reines Kammgarn wurde in üblicher Weise vorgebeizt mit 3% Zinnsalz und 2% Weinstein, 6% Alaun und 4% Weinstein, 3% Kaliumbichromat und 2% Weinstein. Die Farbstoffe wurden in Pyridin aufgelöst und unter allmählichem Erwärmen, unter zeitweiligem Zusatz von Wasser, die Ausfärbungen vorgenommen. Beide Flotten enthielten die gleiche Menge von Calciumacetat. Auch bei längerem Kochen war ein Ausziehen der Farbbäder nicht zu erreichen. Auch war ein Gleichhalten der Bedingungen nicht möglich; es mußte bei den Färbungen mit Chinizarin weniger Pyridin angewendet werden, weil dasselbe sonst durch Wasser nicht ganz ausgefällt wird. Der Farbstoff ist in einer Menge von 2% angewendet worden und war in beiden Fällen im Überschuß vorhanden.

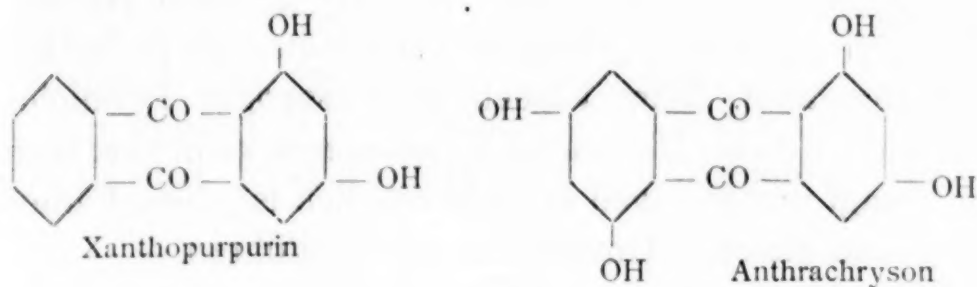
Meine Schlußfolgerung, daß durch Eintritt von Hydroxylgruppen in die noch freien  $\alpha$ -Stellen des Chinizarins eine Abschwächung seines Beizfärbevermögens, beziehungsweise seiner Verwandtschaft zu Beizen eintritt, bleibt also zu Recht bestehen, selbst wenn man die Anwendung von wässriger Pyridinlösung zum Färben als zulässig erklärt, was nach dem oben Gesagten nicht ohneweiters zugestanden werden kann.—

---

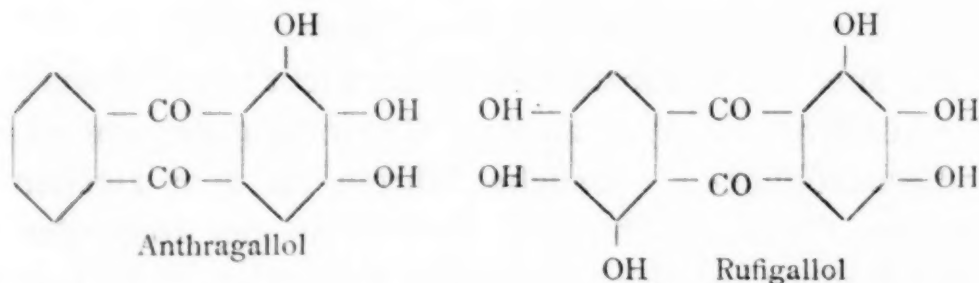
<sup>1</sup> Sie entspricht einer 11/2prozentigen Färbung von Gallein konz. (M. L. Br.).

<sup>2</sup> Diese Färbung hat die Nuance eines matten Küpenblau (auf Wolle).

Rufigallol und Anthragallol. Der Vergleich der Färbungen des Xanthopurpurins mit jenen des Anthrachrysons



zeigt, daß eine Verdopplung der Hydroxylstellungen eine bedeutende Verstärkung des Beizfärbevermögens bewirkt, während in qualitativer Hinsicht keine besondere Änderung stattfindet. Man sollte nun meinen, daß dieselben Verhältnisse auch bei Anthragallol und Rufigallol anzutreffen sein müßten, wie ein Vergleich der Formeln dieser zwei Farbstoffe zeigt:



Das ist nun in qualitativer Hinsicht tatsächlich der Fall, denn die Färbungen, welche diese Farbstoffe auf gebeizten Stoffen geben, sind einander außerordentlich ähnlich. Führt man aber diese Färbungen quantitativ unter gleichen Umständen durch, so findet man, daß entgegen der Erwartung die Rufigallolfärbungen (nach gründlichem Waschen mit Wasser) durchwegs viel weniger kräftig sind als jene des Anthragallols. Die Al-, Cr- und Sn-Lacke des letzteren auf Schafwolle sind etwa doppelt so intensiv als die entsprechenden Färbungen des Rufigallols. Ein ähnliches Resultat ergeben auch die unter gleichen Bedingungen hergestellten Färbungen der beiden Farbstoffe auf Garancin- und Scheurerstreifen.

Für die Herstellung dieser Färbungen ist reines Kammgarn in derselben Weise gebeizt worden, wie es oben beim Chinizarin und dem 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon beschrieben worden ist. Das Ausfärben geschah in üblicher

Weise. Beide Farbstoffe ziehen gut aus, die Färbungen des Rufigallols verlieren sehr viel beim Waschen.

Das Rufigallol besitzt also trotz der größeren Anzahl von Hydroxylgruppen eine geringere Verwandtschaft zu Beizen als das Anthragallol. Beim Färben in wässriger Pyridinlösung verschwindet dieser Unterschied; Genaueres kann aber hierüber nicht gesagt werden, weil es nicht möglich ist, diese Färbungen unter genau gleichen Umständen durchzuführen. —

Die Abschwächung des Färbevermögens, welche das 1.2.3-Trioxyanthrachinon, das Anthragallol, bei der Einführung von noch drei (OH)-Gruppen in die Stellungen 5.6.7 erfährt, führte zu der Frage, ob man nicht durch Einführung von noch mehr Hydroxylgruppen eine noch weitergehende Abschwächung des Beizfärbevermögens herbeiführen könne. Es war also das Beizfärbevermögen des 1.2.3.4.5.6.7-Heptaoxyanthrachinons, beziehungsweise jenes des vollständig hydroxylierten Anthrachinons, des Octooxyanthrachinons, zu studieren!

Da aber diese Substanzen bisher nicht bekannt waren, so mußte zunächst ein Weg zu ihrer Gewinnung gesucht werden. Die diesbezüglichen Versuche führten zu dem zweiten der genannten Oxyanthrachinone, welches in der folgenden Abhandlung näher beschrieben werden wird. Hier möge nur über die interessanten Färbereigenschaften dieser Verbindung berichtet werden.

Octooxyanthrachinon. Beim Färben in normaler Weise, also in wässriger Lösung, die mit etwas Calciumacetat versetzt war, wurden folgende Resultate erhalten: Die mit Zinn und mit Aluminium gebeizte Schafwolle (Kammgarn) nahm fast den ganzen Farbstoff aus den Flotten auf; beim Waschen der Färbungen mit Wasser ging aber beinahe aller Farbstoff wieder herunter und es blieben sehr helle Färbungen (Zinnlack—rosa, Aluminiumlack—grauviolett) zurück. Mit Chrom gebeizte Schafwolle zog zwar schlecht aus; die schließlich (nach dem Waschen) erhaltene Färbung, ein Rotviolett,<sup>1</sup> war aber viel intensiver als die oben genannten. Chinizarin gibt, unter

---

<sup>1</sup> Diese Färbung entspricht ungefähr einer solchen von 1% Alizarin W (By.) auf Eisenbeize; sie ist aber mehr rotstichig und matter.



gleichen Umständen gefärbt,<sup>1</sup> auf Zinnbeize eine ganz helle Färbung, auf Tonerdebeize ein volles, schönes Rot, auf Chrombeize ein mattes Blau. Beim Vergleich der zwei Farbstoffe kommen also die Zinnlacke nicht in Betracht. Der Vergleich der anderen Färbungen ergibt, daß die Chromlacke so ziemlich gleich gut entwickelt sind, während auf Aluminiumbeize das Chinizarin dem Octooxyanthrachinon als Beizenfarbstoff weit überlegen ist.

Das Beizen und Ausfärben ist wie oben beschrieben vorgenommen worden. Das Octooxyanthrachinon ist durch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und Auswaschen in die für das Färben nötige fein verteilte Form gebracht worden. Auch für die Färbungen auf Baumwolle ist es so vorbereitet worden.

Garancinstreifen werden vom Octooxyanthrachinon fast gar nicht angefärbt, während bekanntlich Chinizarin auch hier seine beizenfärbenden Eigenschaften sehr deutlich zu erkennen gibt. Es mußte aber auch hier der von Möhlau beim 1.4.5.8 Tetraoxyanthrachinon gemachte Einwurf berücksichtigt werden, da auch das Octooxyanthrachinon in Wasser nur spurenweise löslich ist. In der Tat wurden bei Anwendung einer Lösung in Methylalkohol, die mit (sehr wenig) Wasser versetzt worden war, sowohl auf Garancin- wie auch auf Scheurerstreifen fast alle Beizen angefärbt. Diese Färbungen sind aber doch viel schwächer als jene, die das Chinizarin liefert. — Es war nun weiters interessant zu sehen, wie sich das Octooxyanthrachinon beim Färben in wässriger Pyridinlösung verhält. Die diesbezüglichen Versuche<sup>2</sup> ergaben in der Tat ein unerwartetes Resultat; denn, während beim Färben von gebeizter Wolle in wässriger Lösung der Chromlack des Farbstoffes weitaus am besten zur Entwicklung kam, erhält man beim Färben in wässriger Pyridinlösung auf Chrombeize nur ein ganz unansehnliches mattes Grauviolett, auf Aluminium- und Zinnbeizen dagegen volle Färbungen,

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Für diese Versuche dürfen nur verdünnte Lösungen des Farbstoffes in Pyridin angewendet werden, weil derselbe in wässrigen Pyridinlösungen sehr wenig löslich ist und daher nur sehr wenig Wasser zu seiner Fällung angewendet werden durfte.

welche den entsprechenden Chinizarinfärbungen entschieden überlegen sind. Der Aluminiumlack ist ein volles rötliches Blau<sup>1</sup> von guter Waschechtheit, der Zinnlack ein volles, allerdings sehr waschunechtes Rot.<sup>2</sup> Diese zwei Färbungen besitzen auch eine verhältnismäßig gute Säureechtheit (verdünnte Essigsäure!). Auch das Färben von Garancin- und Scheurerstreifen in wässriger Pyridinlösung ergibt sehr gute Resultate; es werden fast alle Scheurerbeizen, in Nuancen, die zwischen Rotbraun und Blau liegen, kräftig angefärbt (Sn-rot, Al-bordeaux, Cr-bräunlichrot, Fe-bläulichschwarz etc.). Der Vergleich mit anderen Oxyanthrachinonen ergibt, daß das Octooxyanthrachinon in bezug auf Farbe zwischen 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon und dem 1.2.3.4-Tetraoxyanthrachinon zu stehen kommt.

Wenn man jene Färbungen, die auf normale Weise in wässriger Lösung entstehen, als maßgebend annimmt, so kann man also sagen, daß das Octooxyanthrachinon hinsichtlich seines Beizfärbevermögens nicht einmal auf jener Stufe steht, die das Chinizarin einnimmt. In wässriger Pyridinlösung gefärbt, zeigt das Octooxyanthrachinon eine größere Verwandtschaft zu Beizen; aber auch in diesen Färbungen reicht es nicht an jene Farbstoffe heran, die als »Alizarinfarben« in der Praxis angewendet werden.

Die Untersuchung der Färbeeigenschaften des Octooxyanthrachinons hat also ein für die ganze Frage nach dem Zusammenhang zwischen Beizfärbevermögen und Konstitution sehr wichtiges Resultat ergeben. Sie brachte zunächst eine Bestätigung des schon früher erhaltenen Resultats,<sup>3</sup> daß durch Eintritt von Hydroxylgruppen das Beizfärbevermögen eines Oxyanthrachinons eine Abschwächung erfahren kann. Das mangelhaft entwickelte Beizfärbevermögen des Octooxyanthrachinons zeigt uns aber weiters, daß auch ein solches Oxyanthrachinon, welches Hydroxylgruppen in Orthostellung enthält, unter Umständen keine

<sup>1</sup> Entspricht einer Färbung von 1·60/0 Gallein konz. (M. L. Br.).

<sup>2</sup> Dasselbe entspricht ungefähr einer Färbung von 20/0 Trioxanthrachinon 1.2.5 auf Aluminiumbeize.

<sup>3</sup> L. c.

größere, ja eine geringere Verwandtschaft zu Beizen besitzen kann als etwa das Chinizarin, bei welchem eine Orthostellung von Hydroxylgruppen gar nicht vorhanden ist. Damit hat aber die Beizfärberegeln von Liebermann und Kostanecki ihre Gültigkeit fast völlig verloren (siehe auch weiter unten), während sie bis heute, wenigstens in der eingeschränkten Form, die ich ihr in meinem Lehrbuch der Farbenchemie gegeben hatte,<sup>1</sup> als zutreffend angesehen werden konnte. —

1.6, 1.7, 2.7-Dioxyanthrachinone. In einer früheren Mitteilung<sup>2</sup> sind die Färbereigenschaften der Dioxyanthrachinone 1.3, 1.4, 2.3, 1.5, 1.8 und 2.6 beschrieben worden; als Ergänzung dieser Untersuchungen sollen nun auch die Resultate mitgeteilt werden, welche die Prüfung der in der Überschrift genannten Dioxyanthrachinone auf ihr Beizfärbevermögen gegeben haben.

So wie bei den früheren Versuchen wurde Schafwolle als reines Kammgarn vorgebeizt (siehe oben) und in üblicher Weise (in wässriger Lösung) unter Zusatz von Calciumcarbonat mit je 2% Farbstoff ausgefärbt. Auf mit Zinn gebeizter Schafwolle ziehen alle drei Dioxyanthrachinone sehr schlecht und liefern waschunechte Färbungen. Am besten färbt noch das 1.6-Dioxyanthrachinon, dessen Färbung etwa jener entspricht, welche man mit 0.3% Alizarin gelb R (M) auf Chrombeize erhält. Dann folgt jene des 2.7-Dioxyanthrachinons; sie hat ungefähr die gleiche Nuance, ist aber — trotz besserer Waschechtheit — viel heller. Beim 1.7-Dioxyanthrachinon ließ sich fast die ganze (hellgelbe) Färbung mit Wasser abwaschen. Auf mit Aluminium gebeizter Schafwolle ziehen alle drei Dioxyanthrachinone sehr schlecht. Auch hier gibt das 1.6-Derivat die vollste Färbung. Dieselbe ist dunkler, sonst aber von gleicher Nuance wie der Zinnlack dieses Farbstoffes. Der Aluminiumlack des 1.7-Dioxyanthrachinons, der ungefähr einer 0.4prozentigen Färbung von Echtgelb (M) entspricht, ist viel besser entwickelt, als der entsprechende Lack des 2.7-Dioxyanthrachinons, der den Namen einer Färbung kaum noch

<sup>1</sup> III. Aufl., p. 186.

<sup>2</sup> L. c., I. Jahrg., p. 625.



verdient. Die besten Färbungen erhält man mit 1.6- und 1.7-Dioxyanthrachinon auf Wolle, die mit Chrom gebeizt ist, während das 2.7-Isomere auch hier nur sehr schwach (rötlich-braun) anfärbt. Die vollste Färbung liefert das 1.6-Dioxyanthrachinon, ein bräunliches, gut walkechtes Rot von der Nuance des Alizarin S-Chromlacks. Dasselbe entspricht fast vollkommen einer 2prozentigen Ausfärbung von Hystazarin auf mit Chrom gebeizter Schafwolle. Etwas weniger voll, aber noch immer kräftig entwickelt ist der Chromlack des 1.7-Dioxyanthrachinons, der etwa einer 2prozentigen Ausfärbung von Naphtylaminbraun entspricht.<sup>1</sup> Seine Walkechtheit ist geringer als die des 1.6-Dioxyanthrachinon-Chromlacks. Endlich sei noch erwähnt, daß auch die Ausfärbungen auf mit Kupfer gebeizter Schafwolle erkennen lassen, daß unter den drei in Rede stehenden Dioxyanthrachinonen das 1.6-Derivat das am meisten entwickelte Beizfärbevermögen besitzt.

Die Färbungen dieser drei Farbstoffe auf Garancin- und Scheurerstreifen<sup>2</sup> lassen einen Unterschied zwischen 1.6- und 1.7-Dioxyanthrachinon kaum erkennen. Die ersteren werden so gut wie gar nicht, von den Scheurerbeizen werden Th, Zr, Y, Gl, Cr, Cu in rötlichbraunen Tönen, ähnlich jenen, die das Erythrooxyanthrachinon liefert, angefärbt. Das 1.6-Dioxyanthrachinon färbt etwas rötlicher als das 1.7-Isomere, während das 2.7-Dioxyanthrachinon fast gar nicht färbt.

Es hat sich also, entgegen einer früher<sup>3</sup> ausgesprochenen Vermutung, ergeben, daß die Dioxyanthrachinone 1.6 und 1.7 ein viel stärker entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen als die beiden Monooxyanthrachinone und die Dioxyanthrachinone 1.5, 1.8 und 2.6. Sie stehen in dieser Beziehung nicht viel tiefer als das Chinizarin, und zwar hat das 1.6-Dioxyanthrachinon etwas mehr Verwandtschaft zu Beizen als das 1.7-Isomere. Das 2.7-Dioxyanthrachinon, dessen Färbungen sehr an jene des Metaoxyanthrachinons erinnern, hat ein sehr geringes

<sup>1</sup> Siehe Lehne, s. Tabellen Nr. 60.

<sup>2</sup> Gefärbt unter Zusatz von Calciumcarbonat. Diese Färbungen konnten nicht quantitativ durchgeführt werden.

<sup>3</sup> L. c., I. Jahrg., p. 627, siehe auch Möhlau, ib., III. Jahrg., p. 365.

Beizfärbevermögen. Sein Zinnlack auf Schafwolle stellt es aber als Beizenfarbstoff doch über das 2.6-Isomere und das genannte Monooxyanthrachinon.<sup>1</sup>

Es sei gestattet, an dieser Stelle eine Erfahrung mitzuteilen, die ich schon früher und jetzt wieder bei der Verwendung von Garancin- und Scheurerstreifen gemacht habe. Es zeigte sich nämlich, daß man bei Anwendung dieser zur Ermittlung des Beizfärbevermögens ein unvollkommenes, ja sogar ein irreführendes Resultat erhalten kann, und daß daher solche Untersuchungen immer auch mit gebeizter Schafwolle gemacht werden sollten. Bei den 1.6- und 1.7-Dioxyanthrachinonen z. B. wäre es ohne Berücksichtigung ihrer Schafwollfärbungen nicht möglich gewesen zu finden, daß sie, namentlich das 1.6-Derivat, ein fast so gut entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen wie das Chinizarin. Bemerkenswert ist hier der Umstand, daß diese Farbstoffe einzelne der gewöhnlichen Beizen auf Baumwolle, und zwar Aluminium- und Zinnbeizen, kaum anfärben. Aber auch in qualitativer Hinsicht ergeben Färbversuche auf Scheurerstreifen speziell bei solchen Farbstoffen, die ein mangelhaft entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen, keine sicheren Resultate, ein Umstand, der bei der Verwendung solcher Streifen zur Identifizierung von Farbstoffen wohl berücksichtigt werden sollte.

#### 1.2.4.6-, 1.2.4.7- und 1.2.4.8-Tetraoxyanthrachinon.

Alle diese drei (noch nicht beschriebenen) Farbstoffe enthalten drei Hydroxylgruppen in derselben Stellung wie das Purpurin; es sollte daher die Untersuchung ihrer Färbungen ergeben, in welcher Art das Beizfärbevermögen und die Nuance der Farblacke des Purpurins durch den Eintritt einer vierten Hydroxylgruppe in 6, 7 und 8 verändert wird.

Die Färbungen auf gebeizter Schafwolle (siehe oben) ergaben, daß alle drei Tetraoxyanthrachinone ein mindestens ebenso stark, wenn nicht noch besser entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen wie das Purpurin. Die echtsten Lacke (speziell gegen Säuren) liefert das 1.2.4.8-Derivat. In bezug

<sup>1</sup> Siehe auch Möhlau und Steimmig, l. c., p. 366.

verdient. Die besten Färbungen erhält man mit 1.6- und 1.7-Dioxyanthrachinon auf Wolle, die mit Chrom gebeizt ist, während das 2.7-Isomere auch hier nur sehr schwach (rötlich-braun) anfärbt. Die vollste Färbung liefert das 1.6-Dioxyanthrachinon, ein bräunliches, gut walkechtes Rot von der Nuance des Alizarin S-Chromlacks. Dasselbe entspricht fast vollkommen einer 2prozentigen Ausfärbung von Hystazarin auf mit Chrom gebeizter Schafwolle. Etwas weniger voll, aber noch immer kräftig entwickelt ist der Chromlack des 1.7-Dioxyanthrachinons, der etwa einer 2prozentigen Ausfärbung von Naphtylaminbraun entspricht.<sup>1</sup> Seine Walkechtheit ist geringer als die des 1.6-Dioxyanthrachinon-Chromlacks. Endlich sei noch erwähnt, daß auch die Ausfärbungen auf mit Kupfer gebeizter Schafwolle erkennen lassen, daß unter den drei in Rede stehenden Dioxyanthrachinonen das 1.6-Derivat das am meisten entwickelte Beizfärbevermögen besitzt.

Die Färbungen dieser drei Farbstoffe auf Garancin- und Scheurerstreifen<sup>2</sup> lassen einen Unterschied zwischen 1.6- und 1.7-Dioxyanthrachinon kaum erkennen. Die ersteren werden so gut wie gar nicht, von den Scheurerbeizen werden Th, Zr, Y, Gl, Cr, Cu in rötlichbraunen Tönen, ähnlich jenen, die das Erythrooxyanthrachinon liefert, angefärbt. Das 1.6-Dioxyanthrachinon färbt etwas rötlicher als das 1.7-Isomere, während das 2.7-Dioxyanthrachinon fast gar nicht färbt.

Es hat sich also, entgegen einer früher<sup>3</sup> ausgesprochenen Vermutung, ergeben, daß die Dioxyanthrachinone 1.6 und 1.7 ein viel stärker entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen als die beiden Monooxyanthrachinone und die Dioxyanthrachinone 1.5, 1.8 und 2.6. Sie stehen in dieser Beziehung nicht viel tiefer als das Chinizarin, und zwar hat das 1.6-Dioxyanthrachinon etwas mehr Verwandtschaft zu Beizen als das 1.7-Isomere. Das 2.7-Dioxyanthrachinon, dessen Färbungen sehr an jene des Metaoxyanthrachinons erinnern, hat ein sehr geringes

<sup>1</sup> Siehe Lehne, s. Tabellen Nr. 60.

<sup>2</sup> Gefärbt unter Zusatz von Calciumcarbonat. Diese Färbungen konnten nicht quantitativ durchgeführt werden.

<sup>3</sup> L. c., I. Jahrg., p. 627, siehe auch Möhlau, ib., III. Jahrg., p. 365.



Beizfärbevermögen. Sein Zinnlack auf Schafwolle stellt es aber als Beizenfarbstoff doch über das 2.6-Isomere und das genannte Monooxyanthrachinon.<sup>1</sup>

Es sei gestattet, an dieser Stelle eine Erfahrung mitzuteilen, die ich schon früher und jetzt wieder bei der Verwendung von Garancin- und Scheurerstreifen gemacht habe. Es zeigte sich nämlich, daß man bei Anwendung dieser zur Ermittlung des Beizfärbevermögens ein unvollkommenes, ja sogar ein irreführendes Resultat erhalten kann, und daß daher solche Untersuchungen immer auch mit gebeizter Schafwolle gemacht werden sollten. Bei den 1.6- und 1.7-Dioxyanthrachinonen z. B. wäre es ohne Berücksichtigung ihrer Schafwollfärbungen nicht möglich gewesen zu finden, daß sie, namentlich das 1.6-Derivat, ein fast so gut entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen wie das Chinizarin. Bemerkenswert ist hier der Umstand, daß diese Farbstoffe einzelne der gewöhnlichen Beizen auf Baumwolle, und zwar Aluminium- und Zinnbeizen, kaum anfärben. Aber auch in qualitativer Hinsicht ergeben Färbversuche auf Scheurerstreifen speziell bei solchen Farbstoffen, die ein mangelhaft entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen, keine sicheren Resultate, ein Umstand, der bei der Verwendung solcher Streifen zur Identifizierung von Farbstoffen wohl berücksichtigt werden sollte.

#### 1.2.4.6-, 1.2.4.7- und 1.2.4.8-Tetraoxyanthrachinon.

Alle diese drei (noch nicht beschriebenen) Farbstoffe enthalten drei Hydroxylgruppen in derselben Stellung wie das Purpurin; es sollte daher die Untersuchung ihrer Färbungen ergeben, in welcher Art das Beizfärbevermögen und die Nuance der Farblacke des Purpurins durch den Eintritt einer vierten Hydroxylgruppe in 6, 7 und 8 verändert wird.

Die Färbungen auf gebeizter Schafwolle (siehe oben) ergaben, daß alle drei Tetraoxyanthrachinone ein mindestens ebenso stark, wenn nicht noch besser entwickeltes Beizfärbevermögen besitzen wie das Purpurin. Die echtsten Lacke (speziell gegen Säuren) liefert das 1.2.4.8-Derivat. In bezug

<sup>1</sup> Siehe auch Möhlau und Steimmig, l. c., p. 366.

auf die Farbe ihrer Lacke läßt sich folgendes sagen: Sie sind alle den entsprechenden Lacken des Purpurins sehr ähnlich. Das 1.2.4.6-Derivat liefert die gelbstichigsten, das 1.2.4.8-Isomere die blautichigsten Färbungen. Es führt also auch hier, wie beim Alizarin, der Eintritt eines Hydroxyls in die 6-Stellung zu dem gelbstichigsten Farbstoff. Die Färbungen dieses 1.2.4.6-Tetraoxyanthrachinons stimmen übrigens hinsichtlich ihrer Nuance so gut wie vollkommen mit jenen des Purpurins überein.

Alkyl- und Alkylaminoanthrachinone. Vor etwa drei Jahren hatte ich angegeben,<sup>1</sup> daß auch Alkyl- oder Alkylaminoanthrachinone, also Verbindungen, welche keine Hydroxylgruppen enthalten, beizenfärbende Eigenschaften besitzen können; ich glaubte dies aus einigen Angaben der Patentliteratur schließen zu dürfen. Erst vor kurzem war es mir aber möglich geworden, eine größere Anzahl solcher Verbindungen auf ihr Beizenfärbevermögen zu untersuchen; es waren dies folgende: 1-Mono- und Dimethylaminoanthrachinon, symmetrisches 1.4- und 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon, 1.5- und 1.8-Tetramethyldiaminoanthrachinon, 1-*p*-Toluidanthrachinon, 1.4-, 1.5- und 1.8-Di-*p*-Toluidanthrachinon, 1.5-Di-*p*-Toluido-4.8-dioxyanthrachinon und 1.4.5.8-Tetra-*p*-Toluidanthrachinon.

Mit diesen zwölf Farbstoffen wurden sowohl Garancin- und Scheurerstreifen wie auch Schafwolle, die mit Zinn, Aluminium und Chrom gebeizt worden war, zu färben versucht.

Die Farbstoffe wurden zur Herstellung der Farbflotten in Alkohol aufgelöst und mit Wasser gefällt. Nur beim 1.5-Di-*p*-Toluido-4.8-dioxyanthrachinon wurde wegen seiner geringen Löslichkeit in Alkohol auch etwas Pyridin zum Auflösen angewendet.

Das Resultat dieser Versuche war ein durchaus negatives. Gebeizte Baumwolle wurde gar nicht, gebeizte Schafwolle nur in geringem Maße und nicht anders als in ungebeiztem Zustande angefärbt. Alkyl- und Alkylaminoanthrachinone besitzen daher kein Beizenfärbevermögen.

<sup>1</sup> Lehrbuch der Farbenchemie, III. Aufl., p. 12.

Etwas anders verhalten sich Sulfosäuren dieser Verbindungen. Die Sulfosäure des 1.4-Di-*p*-Toluidioanthrachinons, sowie die des 1.4.5.8-Tetratoluidioanthrachinons<sup>1</sup> färben sowohl ungebeizte wie gebeizte Schafwolle in gleicher Weise (grünblau) an (die erstere stärker als die zweite). Zum Unterschied von den oben besprochenen, nicht sulfurierten Farbstoffen färben sie aber auch gebeizte Baumwolle, und zwar nur in einer Farbe (grün) an. Namentlich die Sulfosäure des 1.4-Di-*p*-Toluidioanthrachinons gibt recht kräftige Färbungen auf Th, Zr, Y, Gl, Al, Cr, die auch im allgemeinen gegen verdünnte Essigsäure verhältnismäßig recht gut haltbar sind.

### Schlußfolgerungen.

Die Schlüsse, die man aus dem Verhalten der Oxyanthrachinone in bezug auf den Einfluß, den die Anzahl und die Stellung der Hydroxylgruppen auf Farbe und Beizfärbevermögen ausübt, ziehen kann, haben natürlich einen nur beschränkten Wert, da zurzeit nur 34 Oxyanthrachinone bekannt sind, während die Theorie deren 75 voraussehen läßt.

Was zunächst den Einfluß betrifft, den die Hydroxylgruppe auf die Farbe der Oxyanthrachinone (beziehungsweise die ihrer Lacke) ausübt, so kann man heute darüber folgendes sagen:<sup>2</sup>

Die  $\alpha$ -Stellung bedingt Rot- bis Blaufärbung, die  $\beta$ -Stellung Gelb- bis Braunfärbung;<sup>3</sup> manchmal überwiegt der Einfluß des  $\alpha$ -ständigen Hydroxyls, in anderen Fällen der des Hydroxyls in  $\beta$ . Es ist also mit anderen Worten auch die Stellung der Hydroxyle zueinander in manchen Fällen von entscheidendem Einfluß, namentlich dann, wenn sie sich in einem Kern befinden. Wenn man z. B. in das Molekül des Alizarins ein Hydroxyl in den nicht substituierten Kern einführt, so tritt eine nur unwesentliche Änderung der Farbe ein: In 5 und 8 bedingt es eine Veränderung gegen Blau zu, in 6 und 7 hat es eine gilbende Wirkung. Führt man es aber in den substituierten

<sup>1</sup> Andere Sulfosäuren sind nicht untersucht worden.

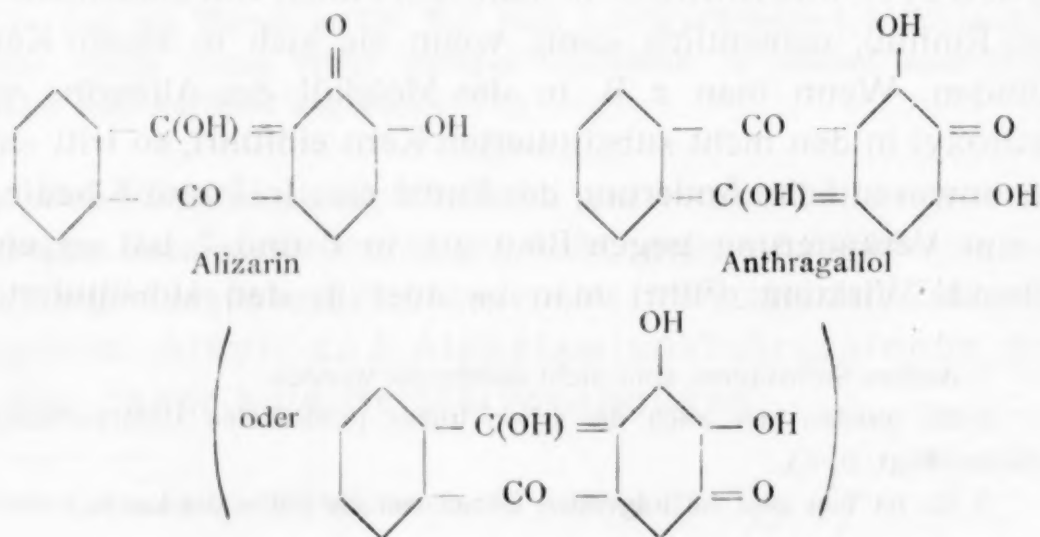
<sup>2</sup> Es werden hier auch die schon früher publizierten Untersuchungen berücksichtigt (l. c.).

<sup>3</sup> Es ist hier und im folgenden immer nur die Farbe der Lacke gemeint.



Kern in  $\beta$ -Stellung ein, so tritt ein vollkommener Farbumschlag nach Braun ein. Bei dem hierbei entstehenden Anthragallol wird die vom Alizarin (und allen übrigen Mono-oxyalizarinen) so sehr verschiedene Farbe in erster Linie durch die Stellung der Hydroxyle zueinander bedingt. Farbgebend wirkt hier nicht die im Alizarin vorhandene Atomgruppierung, sondern jene, die im 1.3- und 2.3-Dioxyanthrachinon enthalten ist; die Farbe der Lacke des Anthragallols liegt zwischen jenen, die dem Xanthopurpurin einerseits und dem Hystazarin andererseits eigen sind. Führt man in das Molekül des Anthragallols ein viertes Hydroxyl in den bereits substituierten Kern ein, so äußert sich wieder der Einfluß dieser  $\alpha$ -ständigen Hydroxylgruppe im Sinne der oben genannten Regel: Es wird die Farbe gegen Rot verändert (1.2.3.4-Tetraoxyanthrachinon), während der Eintritt eines Hydroxyls in eine der  $\beta$ -Stellen des nicht substituierten Kernes im Anthragallol ( $\beta$ -Oxyanthragallol) so gut wie keine Änderung der Farbe hervorruft.

Das Alizarin und die sich von ihm ableitenden rotfärbenden Trioxyanthrachinone sind nun in bezug auf die Farbe ihrer Lacke vom Anthragallol und den anderen gelb- bis braunfärbenden Oxyanthrachinonen so sehr verschieden, daß man zu der Annahme gedrängt wird, es müsse auch die die Farbe bedingende Atomgruppierung in diesen Farbstoffen eine verschiedene sein. Versucht man dies mit Hilfe der Chinontheorie der Farbstoffe zum Ausdruck zu bringen, so gelangen wir zu folgenden Formelbildern:



Diesen zufolge würde das Alizarin orthochinoïd, das Anthragallol parachinoïd konstituiert sein. Diese Annahme, welche für das Alizarin schon vor längerer Zeit von A. G. Perkin gemacht worden ist, würde sowohl die Tatsache, daß die Amidierung beim Alizarin in 1, beim Anthragallol in 2 stattfindet, wie auch die Bildung des  $\beta$ -Alkyläthers beim Alkylieren des Alizarins in alkalischer Lösung begreiflich erscheinen lassen und die Annahme einer sterischen Hinderung<sup>1</sup> bei der letzteren Reaktion überflüssig machen.

Die Oxyanthrachinone wären daher in zwei Gruppen zu teilen; in der ersten wäre die Tendenz zur Bildung einer parachinoïden, in der zweiten die zur Entstehung einer orthochinoïden Struktur vorherrschend. In die erste Gruppe würden die gelb- bis braunfärbenden Oxyanthrachinone gehören, also: Xanthopurpurin, Anthrachryson, Anthragallol,  $\beta$ -Oxyanthragallol, Rufigallol, 1·6, 1·7-Dioxyanthrachinon und — wenn man die nur schwach färbenden Oxyanthrachinone berücksichtigen will, auch noch das *m*-Oxyanthrachinon und das 2·6- und 2·7-Dioxyanthrachinon. Alle übrigen rot- bis blaufärbenden Oxyanthrachinone gehören zur zweiten Gruppe, mit Ausnahme des Hystazarins, dem eine Mittelstellung zukäme. Die Tendenz zur Bildung der einen oder der anderen chinoïden Form, oder die Beständigkeit derselben, könnte bei den einzelnen Oxyanthrachinonen verschieden groß sein, so daß es auch möglich erschiene, daß ein und derselbe Farbstoff in einem seiner Lacke als Orthochinon, in einem anderen als Parachinonderivat auftreten könnte. Auf diese Art würde man sich z. B. erklären können, daß der Chromlack des sonst nur gelb- bis braunfärbenden 1·6-Dioxyanthrachinons eine stark rotstichige Nuance besitzt.

Über den Einfluß, welchen die Stellung der Hydroxylgruppen auf das Lackbildungsvermögen ausübt, hat die Untersuchung folgendes ergeben:

Durch den Eintritt einer Hydroxylgruppe in ein Oxyanthrachinon kann sein Lackbildungsvermögen sowohl gesteigert wie auch vermindert werden. 1·2·8-Trioxyanthra-

---

<sup>1</sup> H. Decker und Ed. Laube, Ber. 1906, p. 112.

chinon z. B. bildet leichter Lacke als Alizarin, dessen Beizfärbvermögen nicht so vollkommen ist, wie man meist annimmt.<sup>1</sup> Daß der Eintritt eines Hydroxyls auch eine Herabsetzung des Beizfärbvermögens bewirken kann, ist schon früher beim 1.4.5-Trioxo- und dem 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon konstatiert worden.<sup>2</sup>

Endlich hat die Untersuchung eines neuen Anthrachinonfarbstoffes, des Octooxyanthrachinons, ergeben, daß auch ein solches Oxyanthrachinon, welches Hydroxylgruppen in Orthostellung enthält, nicht immer ein guter Beizenfarbstoff zu sein braucht, da das Beizfärbvermögen des Octooxyanthrachinons kaum stärker entwickelt ist als etwa jenes des Chinizarins, bei welchen keine Orthostellung von Hydroxylgruppen vorhanden ist. Die Beizfärbregel von Liebermann und v. Kostanecki verliert damit ihre Gültigkeit, nachdem sie schon früher durch den Nachweis, daß auch die Dioxyanthrachinone 1.4, 2.3, 1.3, und das 1.3.5.7-Tetraoxyanthrachinon Beizfärbvermögen besitzen,<sup>3</sup> erheblich eingeschränkt werden mußte. Von bleibendem Wert ist aber meines Erachtens nach doch die von Liebermann und v. Kostanecki gefundene Tatsache, daß zwischen Beizfärbvermögen und der Orthostellung zweier Hydroxylgruppen eine besondere Beziehung besteht. Denn tatsächlich sind in der Reihe der Oxyanthrachinone diejenigen Glieder derselben die kräftigsten Beizenfarbstoffe, welche orthoständige Hydroxylgruppen enthalten.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> L. c., IV. Jahrg., p. 188.

<sup>2</sup> Ib.

<sup>3</sup> Noelting, Naturforscherversammlung 1901; v. Georgievics, l. c., I. Jahrg., 623. Siehe auch Buntrock, Ber. 1901, p. 2344.

<sup>4</sup> Auch das 2.3-Dioxyanthrachinon (Hystazarin) ist ein kräftigerer Beizenfarbstoff als die 1.4- und 1.3-Dioxyanthrachinone, wie ich schon vor Jahren (l. c.) konstatiert habe. Möhlau (l. c.) glaubt anderer Meinung sein zu müssen, da er findet, daß Chinizarin auf mit Al und Cr gebeizter Wolle »weit klarere und kräftigere Töne« liefert als Hystazarin. Darauf ist zunächst zu erwidern, daß die »Klarheit« einer Färbung nichts mit dem Beizfärbvermögen eines Farbstoffes zu tun hat. Prüft man die genannten zwei Farbstoffe auf die Art und Weise, wie sie sich mit Beizen zu verbinden vermögen, denn nur darauf kommt es hier an, dann findet man Folgendes: Auf mit Al gebeizter Schafwolle färbt Chinizarin in der Tat kräftiger als Hystazarin, das aber auch recht volle



Das im Vorstehenden Gesagte bezieht sich natürlich nur auf solche Oxyanthrachinone, die keine anderen Substituenten enthalten. Durch Einführung von solchen, z. B. der Sulfogruppe, kann eine sehr bedeutende Steigerung des Beizfärbevermögens bewirkt werden, wie schon früher<sup>1</sup> mitgeteilt worden ist.

Schließlich sei nochmals erwähnt, daß Alkyl- und Alkylaminoanthrachinone kein Beizfärbevermögen besitzen. Sulfosäuren der letzteren können jedoch die Fähigkeit besitzen, Scheurerstreifen zu färben.

Die vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien durchgeführt worden.

---

Färbungen liefert (die 2prozentige Färbung entspricht etwa einer  $\frac{3}{4}$ prozentigen Färbung von Tuchrot 3 B von Friedr. Bayer & Co. auf gechromter Wolle). Beide Färbungen sind walkunecht. Auf mit Cr gebeizter Wolle färbt Chinizarin schwieriger und weniger voll als Hystazarin; beide Färbungen sind walkecht. Auf mit Zinn gebeizter Wolle färbt aber Chinizarin so gut wie gar nicht, während Hystazarin ein volles, gut walkechtes Orange liefert. Diesen letzten Versuch, der am deutlichsten die Überlegenheit des Hystazarins als Beizenfarbstoff erweist, hat Möhlau gar nicht gemacht, da er nur von Al- und Cr-Lacken der beiden Farbstoffe spricht.

<sup>1</sup> L. c., IV. Jahrg., p. 189.



## Darstellung und Eigenschaften des Octooxyanthrachinons

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen der Konstitution der Oxyanthrachinone und ihrem Verhalten gegen Beizen schien es mir von großem Interesse zu sein, die Färbereigenschaften eines möglichst hoch hydroxylierten Anthrachinons kennen zu lernen, da ich schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht hatte, daß das Rufigallol (1.2.3.5.6.7-Hexaoxyanthrachinon) — entgegen der Erwartung — eine merklich geringere Verwandtschaft zu Beizen besitzt als das demselben sehr ähnliche Anthragallol (1.2.3-Trioxyanthrachinon). Die auffallende Abschwächung, welche das Beizfärbvermögen des Chinizarins (1.4-Dioxyanthrachinon) durch den Eintritt von Hydroxylgruppen in die noch freien  $\alpha$ -Stellen seines Moleküls erfährt,<sup>1</sup> hatte ja auch schon gezeigt, daß die Verwandtschaft von Oxyanthrachinonen zu Beizen unter Umständen durch einen weiteren Eintritt von Hydroxylgruppen eine Verminderung erfahren kann. Das eben erwähnte Verhalten des Rufigallols deutete aber weiter darauf hin, daß ein solcher Rückgang des Beizfärbvermögens auch bei solchen Farbstoffen eintreten kann, welche Hydroxylgruppen in Orthostellung zueinander enthalten. Ich hatte dies auch schon vor mehreren Jahren in meinem Lehrbuch der Farbenchemie zum Ausdruck gebracht.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Georgievics, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind., IV. Jahrg., p. 187.

<sup>2</sup> 3. Aufl., Fußnote auf p. 11.



Es handelte sich nun darum, das Beizfärbevermögen eines solchen Oxyanthrachinons kennen zu lernen, welches — bei sonst gleicher Konstitution — noch mehr Hydroxylgruppen enthält wie das Rufigallol. Solche Substanzen wären die zwei theoretisch möglichen Heptaoxyanthrachinone und das Octooxyanthrachinon. Zur Gewinnung dieser bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen, speziell des Octooxyanthrachinons, das auch als Endglied in der Reihe der Oxyanthrachinone ein besonderes Interesse beansprucht, kam zunächst die Natronschmelze von Rufigallolsulfosäure, die Anwendung der Bohn-Schmidt'schen Reaktion auf Rufigallol und der Ersatz von Brom durch Hydroxyl im Bromrufigallol in Betracht. Eine Sulfierung des Rufigallols, die schon von W. Klobukowski<sup>1</sup> vergeblich versucht worden war, scheint aber nicht möglich zu sein; es wurde daher die an zweiter Stelle genannte Reaktion zur Gewinnung des Octooxyanthrachinons gewählt.

Daß auf diesem Weg eine Hydroxylierung des Rufigallols möglich sein könnte, schien durch das D. R. P. 86968<sup>2</sup> von Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld sehr wahrscheinlich gemacht. Erhitzt man aber Rufigallol mit Monohydrat oder rauchender Schwefelsäure und Borsäure bis zum Farbumschlag von Rot nach Blau, so erhält man ein stark verunreinigtes Reaktionsprodukt, aus dem größere Mengen eines krystallisierenden Farbstoffes nicht zu erhalten waren. Noch schlechtere Resultate erhielt ich, als ich, den Angaben des genannten Patentes folgend, den Versuch machte, die Reaktion bei niedriger Temperatur in Gegenwart von Salpetersäure oder salpetriger Säure durchzuführen. Dagegen zeigten die Versuche, Rufigallol bei Gegenwart von Quecksilber zu sulfieren, daß man hierbei verhältnismäßig leicht das gesuchte Octooxyanthrachinon erhalten kann.<sup>3</sup> Es kann also beim Erhitzen von Rufigallol mit Schwefelsäure, Borsäure und Quecksilber dargestellt werden.<sup>4</sup> Man

<sup>1</sup> Berl. Ber., 9, p. 1256.

<sup>2</sup> Friedlaender, IV. Bd., p. 276.

<sup>3</sup> Friedr. Bayer & Co. teilten mir mit, daß sie diese Substanz schon vor längerer Zeit auf diesem Weg gewonnen hatten.

<sup>4</sup> Da Rufigallol beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure entsteht, so kann man das Octooxyanthrachinon auch direkt, von der Gallussäure

erhitzt 3 Teile Rufigallol mit 100 Teilen Monohydrat, 4 Teilen Borsäure und etwa 0·05 Teilen Quecksilberoxyd. Bei ungefähr 230° C. beginnt die Reaktion, die sich durch Spritzen der Lösung und allmähliche Änderung ihrer Farbe von Rot in Blau kundgibt. Man hat nun so lange zu erhitzen, am besten zwischen 250 und 260°, bis ein Tropfen des Gemisches, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine rein blaue Farbe, ohne den geringsten Rotstich, zeigt. Ist dies erreicht, dann hat man mit dem Erhitzen sofort aufzuhören. Die Art des Erhitzens beeinflusst nämlich das Ergebnis sowohl in qualitativer wie auch namentlich in quantitativer Hinsicht. Erhitzt man so lange, bis die schwefelsaure Lösung einer herausgenommenen Probe eine grünlichblaue Farbe zeigt, dann erhält man ein Reaktionsprodukt, aus welchem zwar mit Leichtigkeit chemisch reines Octooxyanthrachinon gewonnen werden kann; die Ausbeute nimmt aber rapid ab, indem bereits entstandenes Octooxyanthrachinon weiter oxydiert wird und hierbei in wasserlösliche Produkte übergeht. Erhitzt man weniger lang, so bleibt ein Teil des angewendeten Rufigallols unverändert und erschwert die spätere Reinigung. Die Ausbeute an Octooxyanthrachinon ist daher recht schwankend, bei gelungenen Versuchen etwa 70% der theoretisch berechneten. Nach dem Erhitzen läßt man abkühlen, gießt in Wasser, filtriert den entstandenen rotbraunen Niederschlag,<sup>1</sup> wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet und krystallisiert um. Hierzu eignet sich nur Pyridin oder Methylalkohol. Am besten verfährt man so, daß man eine kochend gesättigte Lösung des Reaktionsproduktes in Pyridin herstellt und diese mit Alkohol und etwas Wasser — beide kochend heiß — versetzt.<sup>2</sup> Beim Abkühlen scheidet sich dann der Farbstoff in Form von braunroten, derben Krystallnadeln fast quantitativ ab. Die erhaltene Krystallisation wird

---

ausgehend, darstellen. Es kann weiter auch aus Bromrufigallol erhalten werden. Aus Hexaoxyanthrachinon und Alizarinhexacyanin scheint es aber nicht entstehen zu können.

<sup>1</sup> Der Niederschlag ist um so geringer und dunkler, je länger (beziehungsweise höher) man erhitzt hat.

<sup>2</sup> Die richtige Menge des zuzusetzenden Alkohols und Wassers muß durch Vorversuche ermittelt werden.

nun abgesaugt, dann zuerst mit verdünnter Salzsäure und später mit Wasser ausgewaschen und schließlich getrocknet. Zur Prüfung auf ihre Reinheit wird eine kleine Probe in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wobei eine grünlichblaue Lösung entstehen soll. Ein Rotstich derselben deutet auf eine Beimengung von Rufigallol hin, dessen Anwesenheit dann auch noch durch Spektalisieren der mit Borsäure versetzten schwefelsauren Lösung entdeckt werden kann. Auch die Farbe der Lösung in Pyridin läßt sich zur Beurteilung der Reinheit benutzen: Bei Anwesenheit von Rufigallol ist sie nämlich mehr gelblichrot. Hat man die Gegenwart von Rufigallol konstatiert, dann wird die ganze aus Pyridin erhaltene Krystallisation so lange mit Methylalkohol ausgekocht, bis die vollständige Entfernung des Rufigallols durch die angegebenen Mittel angezeigt wird. Hierauf krystallisiert man noch einmal aus Pyridin um, wie es früher beschrieben worden ist.

Destillation über Zinkstaub. Um zu konstatieren, daß der auf die beschriebene Weise erhaltene Farbstoff ein Derivat des Anthrachinons ist, wurde eine Zinkstaubdestillation vorgenommen. Hierbei wurden flimmernde Krystallplättchen erhalten, die nach dem Umkrystallisieren bei  $209^{\circ}\text{C}$ . schmolzen.<sup>1</sup> Durch Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung entstand ein Produkt, welches (nach entsprechender Reinigung) durch den Schmelzpunkt und die Reaktion mit Zinkstaub und Lauge als reines Anthrachinon identifiziert werden konnte.

#### Elementaranalyse:

1.  $0.232\text{ g}$  Substanz (vorher getrocknet bei  $150^{\circ}\text{C}$ .) gaben  $0.4258\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.0501\text{ g}$  Wasser.
2.  $0.2609\text{ g}$  Substanz (getrocknet bei  $150^{\circ}\text{C}$ .) gaben  $0.4753\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.0564\text{ g}$  Wasser.

#### In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
			Heptaoxyanthrachinon	Octooxyanthrachinon
C . . . .	50.06	49.69	52.5	50
H . . . .	2.42	2.42	2.5	2.38

<sup>1</sup> Eine Probe von reinem Anthracen schmolz bei gleichzeitigem Erhitzen bei  $210^{\circ}\text{C}$ .



Die in Frage stehende Substanz ist daher tatsächlich das gesuchte Octooxyanthrachinon.

Eigenschaften. Es konnten nur zwei Lösungsmittel für das Octooxyanthrachinon gefunden werden, die ein Umkrystallisieren desselben erlauben: Pyridin und Methylalkohol. In heißem Pyridin ist es reichlich mit schön rosenroter Farbe löslich. Viel schwerer löst es sich in Methylalkohol. Diese Lösungen sind mehr gelbrot gefärbt und scheiden beim Erkalten das Octooxyanthrachinon in schön goldglänzenden Kryställchen ab. Kocht man das Octooxyanthrachinon mit weniger Methylalkohol, als zur völligen Auflösung notwendig ist, so zeigt sich eine charakteristische Erscheinung; es tritt nämlich plötzlich die Bildung von feinen, goldschimmernden Kryställchen in der Lösung, also die einer schwerer löslichen Form, auf.<sup>1</sup> In Äthyl- und Amylalkohol, Aceton und Eisessig ist das Octooxyanthrachinon in der Kälte unlöslich; in der Kochhitze löst es sich auch nur in sehr geringer Menge mit gelbroter Farbe. In Wasser, Äther, Petroleumäther, Chloroform, Benzol, Xylol ist es praktisch unlöslich. In Natronlauge löst es sich ziemlich schwer mit rotvioletter Farbe, die beim Stehen an der Luft, namentlich aber beim Erhitzen, rasch braun wird. Gegen Ammonlösung verhält es sich ähnlich, doch sind hier die Lösungen viel beständiger. Die Lösung des Octooxyanthrachinons in konzentrierter Schwefelsäure, welche, wie schon erwähnt, für die Beurteilung seiner Reinheit so wertvoll ist, zeigt nach Zusatz von Borsäure ein charakteristisches Absorptionsspektrum, und zwar einen starken Streifen im Orange und daneben einen schwachen Streifen gegen Grün zu; außerdem allgemeine Absorption im Violett. In Pyridinlösung zeigt das Octooxyanthrachinon drei in ungefähr gleichem Abstand voneinander stehende Streifen; zwei im Grün, einen im Blau. Der am meisten gegen Gelb zu liegende Streifen ist der stärkste, der im Blau gelegene der schwächste. Ein anderes, jedoch viel weniger charakteristisches Absorptionsspektrum erhält man bei einer mit Wasser versetzten Pyridinlösung: Man sieht hier

---

<sup>1</sup> Dieselbe Erscheinung zeigt auch das Rufigallol, namentlich beim Umkrystallisieren aus Eisessig.

zunächst einen breiten Streifen im Grün, der sich beim Verdünnen der Lösung in zwei breite, verschwommene Streifen auflöst.

Über die interessanten Färbeseigenschaften des Octooxyanthrachinons ist schon in der vorhergehenden Abhandlung berichtet worden.

**Acetylierung.** Dieselbe gelingt leicht durch Kochen mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid. Man erhitzt so lange, bis die anfangs scharlachrot gefärbte Masse gelbbraun geworden ist und diese Farbe bei längerem Kochen nicht mehr ändert. Der nach dem Erkalten entstandene Krystallkuchen wird abgesaugt, auf Ton gestrichen und dann aus Eisessig unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Der beim Abkühlen zuerst krystallisierende Anteil ist der reinste. Auch aus Aceton, in welchem das Acetylderivat leicht löslich ist, kann es umkrystallisiert werden, indem man eine solche Lösung heiß mit viel Alkohol versetzt. Doch tritt hierbei leicht Rotfärbung, also eine teilweise Zersetzung der Verbindung ein. Auch in trockenem, festem Zustand zeigt die Substanz die Neigung, sich zu zersetzen, indem sie sich nach einiger Zeit gelb bis braun färbt. Sie bildet in reinstem Zustand hellgelb gefärbte prismatische Nadelchen. Einen Schmelzpunkt besitzt sie nicht; es tritt beim Erhitzen gegen  $200^{\circ}$  C. starke Zersetzung ein. In Alkohol, Xylol usw. ist sie praktisch unlöslich.

Zufolge der nach der Methode von Fr. Wenzel durchgeführten Acetylbestimmung ist diese Substanz ein Octacetylderivat:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		Octacetyl	Heptacetyl
Acetyl .....	51.69	51.19	48.55

# Über den kapillaren Aufstieg von Aminen, Phenolen und aromatischen Oxysäuren

von

**Zd. H. Skraup (†) und E. Philippi.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Bei den Untersuchungen über das Verhalten von Säuren, Basen und Salzen in wässriger Lösung beim Aufsteigen in Filtrierpapierstreifen haben sich folgende Tatsachen ergeben:<sup>1</sup> Salze werden von Filtrierpapier sehr wenig adsorbiert und steigen daher fast ebenso hoch als Wasser, bei Säuren und Basen tritt dagegen ein mit zunehmender Verdünnung immer stärker werdendes Zurückbleiben der sauren (beziehungsweise basischen) Zone gegenüber der feuchten Zone ein. Was das Verhalten der Säuren und Basen hinsichtlich ihrer Stärke betrifft, so ist dasselbe folgendes: Schwache Säuren liefern im allgemeinen höhere Steigwerte als starke, schwache Hydroxyde dagegen geringere als starke. Ein abnormales Verhalten zeigten hingegen Ammoniak und Äthylamin, die beide viel größere Steighöhen hatten als die stärksten Alkalihydroxyde.

Ob dies nun eine Ausnahme sei, oder ob sämtliche Amine dieses Verhalten zeigten, ob sich überhaupt bei den Aminen gewisse Regelmäßigkeiten ergäben, ob ein Unterschied in den Steighöhen bei aliphatischen und aromatischen, bei Mono- und Diaminen, bei verschiedenen substituierten, bestünde: dies zu untersuchen war der Zweck dieser Arbeit.

Demgemäß zerfiel die Arbeit in folgende Hauptteile: die Untersuchung von anorganischen Aminen (Ammoniak, Hydroxyl-

<sup>1</sup> Zd. H. Skraup, Monatshefte für Chemie, 30, 675, 773; 31, 565, 873.



amin und Hydrazin), von aliphatischen Aminen und endlich von aromatischen Aminen.

Was die anorganischen Amine betrifft, so ergab sich gleich beim Ammoniak eine Schwierigkeit, die darin bestand, daß sich bei den Steigversuchen ganz verschiedene Resultate ergaben, je nachdem man im Rohr (der Streifen hing, um die Verdunstung möglichst zu verhindern, in einem oben geschlossenen Rohr herab, das wenig weiter war als die Breite des Streifens und das bis fast zum Niveau des Näpfchens mit der zu untersuchenden Flüssigkeit reichte) oder offen arbeitet. Arbeitet man nämlich im Rohre, so bläut gasförmig aufsteigendes Ammoniak den Streifen, ehe ihn noch die Flüssigkeit erreicht hat; arbeitet man hingegen offen, so tritt ein Maximum der blauen Zone ein, sobald die feuchte Zone ungefähr 80 bis 90 mm erreicht hat; dann sinkt die blaue Zone wieder allmählich, indem das Ammoniak verdunstet. Die Differenz zwischen den im Rohr und offen erhaltenen Werten ist sehr beträchtlich; bei  $N/_{100}$  Ammoniaklösung wurde z. B. im Rohre der Wert 68 gefunden, während sich offen 35 ergab. Vergleicht man aber die im Rohr erhaltenen Werte bei verschiedenen Konzentrationen untereinander, so zeigt sich deutlich eine Abnahme der Steighöhe mit zunehmender Verdünnung; dasselbe ist auch bei den offenen Versuchen der Fall. Hydroxylamin und Hydrazin ergaben Steighöhen, die beträchtlich größer sind als die der starken Alkalihydroxyde.

Was die aliphatischen Monamine betrifft, so wurde zuerst untersucht, ob die Art der Substituenten von Einfluß auf die Steighöhe sei; dies scheint nicht oder nur in sehr geringem Maße der Fall zu sein, denn Methylamin, Äthylamin und Amylamin gaben Werte, die bei sämtlichen entsprechenden Konzentrationen innerhalb der Versuchsfehler untereinander übereinstimmten.

Dasselbe ergab sich bei den methyl-, äthyl- und propylsubstituierten quaternären Basen. Bezüglich des Einflusses der Zahl der Substituenten ergab sich bei den Monaminen folgendes: Mono- und disubstituierte Monamine liefern völlig übereinstimmende Werte, die wesentlich höher liegen als die der Alkalihydroxyde, die quaternären Basen stiegen etwas

weniger hoch als die mono- und disubstituierten Amine, die trisubstituierten Monamine dagegen zeigten ein Verhalten, das dem des Ammoniaks analog ist: sie geben nämlich ebenfalls ganz verschiedene Werte, je nachdem sie im Rohr oder offen untersucht wurden. Bei  $N/_{100}$ -Trimethylamin z. B. wurde im Rohr der Wert 73 und offen 30 gefunden, wenn die feuchte Zone 100 erreicht hatte.

Von den aliphatischen Diaminen wurden Äthylendiamin, Hexamethyläthylendiammoniumhydroxyd und Tetramethyläthylendiamin untersucht und wurden als Äquivalente bei der Herstellung der Normallösungen die halben Molekulargewichte genommen. Sie geben etwas niedrigere Steighöhen als die Monamine. Das Tetramethyläthylendiamin zeigt ein den trisubstituierten Monaminen analoges Verhalten, indem es höhere oder geringere Steighöhen gibt, je nachdem es im Rohr oder offen untersucht wurde.

Einen kurzen Überblick über das Verhalten der aliphatischen Amine gibt folgende Tabelle, der zum Vergleiche die von Skraup für KOH angegebenen Werte beigelegt sind. Die Zahlen bedeuten die Höhe der blauen Zone in Millimetern, wenn die feuchte Zone 100 mm erreicht hat.

Normalität	KOH	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	$\text{CH}_2\text{NH}_2$ — $\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ — $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
$N/_{10}$ . . . . .	68	95	96	—	89	84	—
$N/_{20}$ . . . . .	59	88	88	99	84	76	100
$N/_{50}$ . . . . .	51	75	76	92	75	60	85
$N/_{100}$ . . . . .	43	65	65	73	65	45	66
$N/_{200}$ . . . . .	33	46	46	50	40	29	40

Sämtliche Versuche wurden im Rohr ausgeführt.

Was die aromatischen Amine anlangt, so wurden ebenfalls Monamine und Diamine untersucht. Die dabei beobachteten Regelmäßigkeiten sind nicht so deutlich ausgeprägt wie bei

den aliphatischen Aminen, es scheinen aber auch hier Monamine im allgemeinen höher zu steigen als Diamine. Die Abnahme der Steighöhe mit wachsender Verdünnung erfolgt hier langsamer. Einen großen Einfluß übt die Stellung der Aminogruppen aus und zeigen ortho-, meta- und parasubstituierte Derivate sehr verschiedene Werte. Bei den Toluidinen liefert die Orthoverbindung den höchsten Wert, während bei den Phenylendiaminen Ortho- und Meta- ziemlich gut übereinstimmen und das Paraderivat auffallend niedrigere Steigwerte zeigt. Auch hier möge eine kleine Tabelle einen Überblick gewähren.

Normalität	Anilin	Benzylamin	<i>o</i> -Toluidin	<i>m</i> -Toluidin	<i>p</i> -Toluidin	<i>o</i> -Phenylendiamin	<i>m</i> -Phenylendiamin	<i>p</i> -Phenylendiamin	<i>m</i> -Toluyldiamin	1,8-Naphthylendiamin	1,5-Naphthylendiamin
$N/_{10}$ .....	95	86	—	—	—	84	80	77	78	—	—
$N/_{20}$ .....	87	77	—	79	—	83	77	70	76	—	—
$N/_{50}$ .....	86	68	84	75	80	75	74	60	72	—	—
$N/_{100}$ .....	—	56	81	72	74	65	70	53	66	36	44
$N/_{200}$ .....	—	—	80	—	70	—	—	—	—	25	37

Auch die salzsauren Salze einiger aromatischer Amine wurden untersucht; es ist jedoch in der Steighöhe kein wesentlicher Unterschied zwischen dem freien Amin und seinem Salze zu beobachten, wenn man das Vordringen beider durch eine Farbenreaktion auf die Base ermittelt; wendet man aber einen mit Azolitmin gefärbten Streifen an, so sieht man bei den salzsauren Salzen eine rote (saure) Zone, die wesentlich niedriger reicht, als das Vordringen des Salzes durch die darauffolgende Farbenreaktion angezeigt wird. Die Höhe der sauren Zone stimmt aber nicht mit der Steighöhe von reiner Salzsäure überein, sondern ist wesentlich höher als diese. Es war z. B.:



	$N/_{10}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
reine Salzsäure (Skraup) . . . . .	68	34	20
saure Zone beim salzsauren Anilin . . . . .	83	58	45
» » » » <i>o</i> -Toluidin . . .	84	57	45
» » » » <i>m</i> -Toluidin . . .	84	57	47
» » » » <i>p</i> -Toluidin . . .	82	49	40

Im Anschluß an die Untersuchungen über Amine wurden auch einige Phenole und aromatische Oxysäuren untersucht. Die Versuchsanordnung (siehe weiter unten) war ganz gleich wie bei den Aminen; bei den mehrwertigen Phenolen wurden ebenfalls entsprechende Bruchteile des Molekulargewichtes als Äquivalente genommen.

Bei den Phenolen ergab sich die Tatsache, daß hier die Konzentration von viel geringerem Einfluß auf die Steighöhe ist wie bei den Aminen. Beim Brenzkatechin stieg z. B. die  $N/_{1}$ -Lösung bis 88 und die  $N/_{200}$ -Lösung bis 78; während also die Konzentration auf  $1/_{200}$  ihres Wertes fällt, nimmt die Steighöhe nur um zirka 10 mm ab, während die Amine zwischen  $N/_{10}$  und  $N/_{200}$  in der Regel einen Abfall von 50 mm und darüber zeigten. Was die Steighöhen selbst betrifft, so stiegen Phenol, Brenzkatechin und Hydrochinon ungefähr gleich hoch, nämlich bis etwa 88 bei  $N/_{1}$ , Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin lieferten niedere Werte, von denen das Resorcin mit 81 bei  $N/_{1}$  noch am höchsten stieg. Der äußerst langsame Abfall der Steighöhen mit zunehmender Verdünnung war aber bei allen untersuchten Phenolen sehr deutlich ausgeprägt.

Die aromatischen Oxysäuren wurden sowohl mit Azolitminpapier als auch mit weißem Papier (und geeigneter Farbenreaktion) untersucht und zeigten dabei ein gänzlich verschiedenes Verhalten: die Farbenreaktion zeigt bei den meisten Oxysäuren ein Vordringen der Säure bis fast ganz hinauf an, wobei allerdings in manchen Fällen eine obere, schwächere und eine untere, stärkere Zone zu beobachten ist; beim Azolitminpapier reicht die saure Zone viel weniger hoch und entspricht ungefähr der stärkeren Zone der Farbenreaktion. Diese Erscheinung läßt sich nun folgendermaßen erklären: Wie Skraup bereits in einer früheren Arbeit zeigte, enthält das zu

den Steigversuchen verwendete Papier nicht unbeträchtlich Asche. Diese Asche wird nun durch die aufsteigende Säure neutralisiert und das entstandene Salz zeigt die abnorm große Steighöhe; hat sich doch gezeigt, daß sämtliche Salze nur sehr wenig adsorbiert werden und gegen die feuchte Zone nur wenig zurückbleiben. Damit ist auch erklärt, warum die obere Zone schwächer ist; die entstandene Salzmenge ist doch im Vergleich zur vorhandenen freien Säure geringer. Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu beweisen, wurden bei Salicylsäure auch Steigversuche mit nahezu aschefreiem Papier von Schleicher & Schüll gemacht. In der Tat reichte hier die saure Zone und die Farbenreaktion gleich weit; oberhalb derselben waren nach der Reaktion nur äußerst geringe Spuren einer Färbung zu erkennen, da ja auch dieses Papier nicht absolut aschefrei ist. Endlich wurden noch die Steighöhen von salicylsaurem Natron untersucht; dieselben stimmten vollkommen mit denen der oberen Zone im aschehaltigen Papier überein.

Was die Steighöhen als solche betrifft, so reichten die durch Farbenreaktion angezeigten, von Salzen herrührenden bis fast ganz hinauf und nahmen mit zunehmender Verdünnung nur äußerst wenig ab, wie dies ja bei allen Salzen der Fall ist. Die mit Azolitminpapier ermittelten (sauren) Steighöhen waren beträchtlich geringer (etwa um 50 mm bei  $N/_{50}$ ) und nahmen mit wachsender Verdünnung rasch ab. Sie stimmten bei allen untersuchten Säuren ziemlich gut überein.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei den früheren Arbeiten.<sup>1</sup> Es wurden ausschließlich Streifen benutzt, in denen die Lösung senkrecht emporstieg. Dieselben waren ungefähr 11 mm breit und tauchten 10 mm tief in die Flüssigkeit ein; sobald die feuchte Zone 100 mm hoch gestiegen war, wurde der Versuch unterbrochen. Bei den Versuchen, bei denen der Streifen zur Verhinderung der Verdunstung im Rohre herabhing, war das Gefäß mit der Lösung durch kleine Glasplatten abgedeckt. Was das verwendete Papier

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 675, 773; 31, 565, 873.

betrifft, so wurde dasselbe von J. H. Munktell (Schweden) bezogen, und zwar wurde fast nur solches von der gleichen (dritten) Sendung benutzt, das für Wasser und 100 mm Steighöhe eine Steigzeit von zirka 23 Minuten hatte.

### Anorganische Amine.

#### Ammoniak. Über Kalk destilliert.

Azolitminpapier:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
Im Rohre . . . . .	—	99	83	68	55	45
Offen . . . . .	74	69	45	35	30	23

Bei den konzentrierteren Lösungen als  $N/_{10}$  bläut gasförmig aufsteigendes Ammoniak den Streifen, ehe ihn die Flüssigkeit erreicht. Bei den offen ausgeführten Versuchen ist die Grenze zwischen blauer und feuchter Zone anfangs ziemlich scharf, beim höheren Ansteigen der Lösung wird sie aber immer undeutlicher, indem die blaue Färbung in Violett übergeht. Wenn die Flüssigkeit bis etwa 90 gestiegen ist, erreicht die blaue Zone ihr Maximum, dann tritt wieder ein Rückgang derselben infolge der Verdampfung des Ammoniaks ein. Bei den höheren Konzentrationen ist die Grenze noch verschwommener.

Hydrazinhydrat. Das Präparat wurde destilliert, wobei es von 118 bis 119° überging.

#### Azolitminpapier:

	$N/_{1}$	$N/_{5}$	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
Im Rohre . . . .	95	86	83	76	65	54	34	26
Offen . . . . .	94	89	85	80	70	54	40	26

Bei den größeren Konzentrationen ziemlich gut und deutlich sichtbar; bei den verdünnteren Lösungen sehr stark gekrümmte Trennungslinie, die das Ablesen erschwert.

Hydroxylamin. Aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt und nach Lobry de Bruyn (J. 1892) gereinigt.

#### Azolitminpapier:

	$N/_{1}$	$N/_{5}$	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Im Rohre . . . .	91	88	83	78	68	57	nicht ablesbar
Offen . . . . .	93	90	87	83	73	62	50

Sehr deutlich sichtbar, scharfe Grenze.



## Aliphatische Amine.

Die Präparate wurden von Kahlbaum (Berlin) bezogen und lagen teils in wässriger Lösung, teils als reine Körper vor; die quaternären Basen waren als Chloride (beziehungsweise Jodide) vorhanden. Als Kriterium der Reinheit wurden die Platinsalze der Amine dargestellt und davon Platinbestimmungen gemacht. Die Platinsalze waren sämtlich vom Typus  $(NR_4Cl)_2PtCl_4$ .

Bei den aliphatischen Aminen wurde ausschließlich Azolitminpapier (III) verwendet.

## Monamine.

## Methylamin.

0.2687 g des Platinsalzes gaben 0.1115 g Pt.  $Pt = 41.49\%$  (berechnet 41.40%).

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Im Rohre . . . . .	100	95	88	75	65	46	39

Bei  $N/5$  bläut gasförmig aufsteigendes Methylamin den Streifen, ehe die aufsteigende Flüssigkeit ihn erreicht.

## Äthylamin.

0.1340 g des Platinsalzes gaben 0.0524 g Pt.  $Pt = 39.11\%$  (berechnet 39.00%).

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Im Rohre . . . . .	100	92	89	76	63	45

## Isoamylamin.

0.2047 g des Platinsalzes gaben 0.0683 g Pt.  $Pt = 33.37\%$  (berechnet 33.39%).

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Im Rohre . . . . .	100	94	87	74	63	46

## Dimethylamin.

0.2271 g des Platinsalzes gaben 0.0883 g Pt.  $Pt = 38.88\%$  (berechnet 39.00%).

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Im Rohre . . . . .	100	96	90	80	65	47	38
Offen . . . . .	—	—	91	80	67	54	37

## Diäthylamin.

0.2668 g des Platinsalzes gaben 0.0934 g Pt.  $Pt = 35.01\%$  (berechnet 35.07%).

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Im Rohre . . . .	100	95	86	75	63	43	35
Offen . . . . .	—	—	85	76	55	40	32

Anfangs deutlich sichtbare, scharfe, aber gekrümmte Trennungslinie der feuchten und blauen Zone. Von zirka 80 mm an blau-violett-roter Übergang, der das Ablesen erschwert. Bei  $N/10$  schärfere Grenzlinie.

### Diamylamin.

0.2171 g des Platinsalzes gaben 0.0587 g Pt.  $Pt = 27.04\%$  (berechnet 26.93%).

Da die Base in Wasser nur wenig löslich ist, konnten die Steigversuche nur mit  $N/300$ -Lösung gemacht werden.  $N/300$ -Lösung stieg im Rohre bis 35.

### Trimethylamin.

0.2732 g des Platinsalzes gaben 0.1008 g Pt.  $Pt = 36.90\%$  (berechnet 36.93%).

Die Steigversuche gestalteten sich bei dieser Base ebenso wie beim Triäthylamin und Ammoniak äußerst schwierig, da dieselben eine sehr große Dampftension besitzen. Bei den Steigversuchen im Rohre bläut der aufsteigende Dampf den Streifen, ehe ihn die Flüssigkeit erreicht, wenigstens ist dies bei den größeren Konzentrationen der Fall. Bei den offenen Steigversuchen tritt ein Maximum der blauen Zone und späterer Rückgang derselben ein.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Im Rohre . . . . .	100	100	92	74	54	37
Offen . . . . .	nicht ablesbar		40	30	20	20

### Triäthylamin.

0.2110 g des Platinsalzes gaben 0.0677 g Pt.  $Pt = 32.08\%$  (berechnet 31.86%).

Beim Aufsteigen verhält sich die Base ebenso wie das Trimethylamin.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Im Rohre . . . . .	100	96	81	72	40	30
Offen . . . . .	nicht ablesbar		48	38	32	22

• Tetramethylammoniumhydroxyd. Die Base lag als Chlorid vor und wurde mittels feuchten Silberoxyds in Freiheit

gesetzt. Diese Reaktion verläuft sehr träge; selbst bei starker Verdünnung (7.5 g Substanz in 200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) und nahezu doppeltem Überschuß von Silberoxyd bleibt noch immer fast 1% des Chlorids als solches in Lösung, ohne sich in das Hydroxyd umzusetzen.

0.2629 g des Platinsalzes gaben 0.0930 g Pt. Pt = 35.37% (berechnet 35.13%).

	N/5	N/10	N/20	N/50	N/100	N/200	N/300
Im Rohre . . . . .	91	89	84	75	65	40	33
Offen . . . . .	—	92	87	76	66	43	34

Oben breite dunkelblaue Zone, der übrige Streifen lichter, das eingetauchte Ende wieder stärker gefärbt. Die Trennungslinie blau-feucht war bei den größeren Konzentrationen gerade, mit zunehmender Verdünnung aber immer mehr gekrümmt.

#### Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Aus dem Chlorid mit feuchtem Silberoxyd in Freiheit gesetzt; es bleibt wieder etwa 1% nicht umgesetzt. 0.1963 g des Platinsalzes gaben 0.0575 g Pt. Pt = 29.29% (berechnet 29.23%).

	N/5	N/10	N/20	N/50	N/100	N/200
Im Rohre . . . . .	92	89	83	75	61	37

Färbung des Streifens und Trennungslinie wie beim Tetramethylammoniumhydroxyd.

#### Tetrapropylammoniumhydroxyd.

Aus dem Jodid in Freiheit gesetzt; die Umsetzung verläuft rasch und vollständig. 0.1888 g des Platinsalzes gaben 0.0467 g Pt. Pt = 24.74% (berechnet 25.03%).

	N/5	N/10	N/20	N/50	N/100	N/200
Im Rohre . . . . .	95	91	87	78	65	38

#### Diamine.

Äthylendiamin. Das Kahlbaum'sche Präparat wurde destilliert. Siedepunkt 116°.

	N/1	N/5	N/10	N/20	N/50	N/100	N/200	N/300
Im Rohre . . . . .	96	91	84	76	60	45	29	25
Offen . . . . .	100	95	88	81	63	48	33	25



Die Trennungslinie der blauen und feuchten Zone war sehr stark gekrümmt; besonders bei den stark verdünnten Lösungen betrug der Unterschied zwischen dem höchsten und tiefsten Punkt der Grenzlinie bis zu 20 mm. Der Farbumschlag blau-feucht war sehr deutlich.

Hexamethyläthylendiammoniumhydroxyd. Die Darstellung dieses Präparates wurde zuerst nach der von Paul Schneider<sup>1</sup> angegebenen Methode versucht, gelang jedoch nicht, wenigstens nicht in befriedigender Ausbeute. Nach mehreren anderen vergeblichen Versuchen, die der Kürze halber nicht erwähnt werden mögen, gelang dieselbe durch Methylierung von Äthylendiamin auf folgende Art: 10 g Äthylendiamin, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> Methylalkohol, wurden mit 47·3 g (d. i. die für 2 CH<sub>3</sub>J berechnete Menge) Methyljodid versetzt. Selbst bei sehr langsamem Zutropfen des Methyljodids siedet die Flüssigkeit lebhaft auf und erstarrt gegen Ende der Reaktion zu einem dicken Brei. Hierauf wurden 19 g KOH, gelöst in etwa 150 cm<sup>3</sup> Methylalkohol, zugegeben; es tritt schwacher Amingeruch auf und die Flüssigkeit trübt sich durch Abscheidung von Jodkalium. Nach einiger Zeit wurden wieder 47·3 g Methyljodid zugegeben, noch eine Stunde auf 60 bis 70° gehalten und dann wieder die Base durch methylalkoholisches Kali abgeschieden. Die Jodkaliumabscheidung war nun bereits ziemlich stark. Nachdem abermals 47·3 g Methyljodid zugefügt worden waren, wurde über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage waren viele prächtige Krystalle (Nadeln) ausgeschieden, die sich als das Jodid der hexamethylierten Base erwiesen und durch Umkrystallisieren vom anhaftenden Jodkalium gereinigt wurden. Nach dreimaligem Umkrystallisieren war kein Jodkalium mehr nachweisbar. Die Ausbeute betrug einschließlich den aus den Mutterlaugen erhaltenen Fraktionen 20 g.

Analyse des aschefreien Körpers:

0·3391 g gaben 0·3063 g CO<sub>2</sub>, 0·1782 g H<sub>2</sub>O und 0·2161 g J (nach Drenstedt).

<sup>1</sup> Berl. Ber., 28 (3), 3073.

Gefunden: C = 24·61, H = 5·87, J = 63·72%.

Berechnet für  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J} \end{array}$ : C = 24·00, H = 5·54, J = 63·47%.

Aus 1 g der Substanz wurde das Platinsalz durch Ausfällen mit  $\text{PtCl}_4$  aus der heißen salzsauren Lösung dargestellt und analysiert:

0·1891 g gaben 0·1193 g  $\text{CO}_2$ , 0·0704 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·0671 g Pt.

Gefunden: C = 17·21, H = 4·16, Pt = 35·48%.

Berechnet für  $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} \end{pmatrix} \text{PtCl}_4$ : C = 17·32, H = 3·97, Pt = 35·19%.

Die freie Base wurde aus dem Jodid mit Silberoxyd in Freiheit gesetzt.

Das Hexamethyläthylendiammoniumjodid ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei 250° beginnt es sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen, bei 270° ist alles in eine dunkle Schmiere verwandelt.

Steigversuche:	$N_{10}$	$N_{20}$	$N_{50}$	$N_{100}$	$N_{200}$	$N_{300}$
Im Rohre . . . . .	84	72	61	50	39	28
Offen . . . . .	84	74	63	55	41	30

Der oberste Teil der blauen Zone ist intensiver gefärbt; das eingetauchte Ende ist nicht stärker gefärbt.

Tetramethyläthylendiamin. Dasselbe wurde durch Destillation der hexamethylierten Base dargestellt. 8 g des Hexamethyläthylendiammoniumjodids wurden in 20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt, vom Jodsilber abgesaugt und aus dem Ölbad destilliert. Die Temperatur des Bades betrug anfangs 140°, stieg aber gegen Ende der Destillation über 160°. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert, zur Verjagung des entstandenen Methylalkohols eingedampft, die Base mit Ätzkali in Freiheit gesetzt und abermals destilliert. Aus einem Teile wurde das Platinsalz dargestellt. Dasselbe ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich, krystallisiert aus konzentrierter Lösung in orangeroten Tafeln.

0.2227 g gaben 0.1140 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O und 0.0826 g Pt.

Gefunden: C = 13.96, H = 4.06, Pt = 37.09 %.

Berechnet für  $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl} \end{pmatrix} \text{PtCl}_4$ : C = 13.69, H = 3.42, Pt = 37.07 %.

Steigversuche:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
Im Rohre . . . . .	100	100	85	66	40	34
Offen . . . . .	65(?)	45	42	35	25	20

Diese Base erinnert in ihrem Verhalten bei den Steigversuchen an das Trimethyl- und Triäthylamin. Auch hier färbt sich bei den größeren Konzentrationen im Rohr der Streifen blau, ehe ihn die aufsteigende Flüssigkeit erreicht. Bei den offenen Versuchen ist auch hier bei 70 bis 80 mm ein Maximum der blauen Zone zu beobachten; dann tritt Rückgang derselben infolge der Verdunstung ein.

### Aromatische Amine.

Anilin (destilliert).

Weißes Papier.	$N/_{5}$	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$
Im Rohre . . . . .	95	95—100	95	90
Offen . . . . .	90—95	92—96	87	86

Reaktion: Der Streifen wird bei 100 abgeschnitten und nacheinander durch Chlorkalk- und verdünnte Schwefelammonlösung gezogen. Es tritt Blaufärbung ein, die in Violett übergeht und bald verschwindet.

Salzsaures Anilin, weißes Papier:

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Im Rohre . . . . .	95	93	88	88	87
Offen . . . . .	93	90	87	85	85

Azolitminpapier, im Rohre:

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Die saure Zone reicht bis . . . .	83	77	58	45	29

Versuche mit salzsaurem Anilin und überschüssige Salzsäure: 1.  $N/_{10}$ -Lösung wurde mit dem gleichen Volum  $N/_{10}$ -HCl verdünnt; diese Lösung steigt im Rohr bis 92, offen bis 90,



also kein Unterschied vom salzsauren Anilin. 2.  $N/_{10}$ -Lösung wurde mit dem gleichen Volum  $N/_{5}$ -HCl verdünnt. Nach dem Durchziehen des Streifens durch Chlorkalklösung tritt von 94 bis 82 eine stark gekrümmte, braune Zone auf, unterhalb 82 ist der Streifen blau gefärbt. 3.  $N/_{10}$ -Lösung wurde mit dem gleichen Volum  $N/_{1}$ -HCl verdünnt. Die braune Zone reicht jetzt von 97 bis 86, unterhalb 86 schwach Rosafärbung.

*o*-Toluidin. Destilliert, S. P.  $195.5^{\circ}$ , weißes Papier.

	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Im Rohre .....	87	82	80
Offen .....	84	81	79

Reaktion: Der Streifen wird bei 100 abgeschnitten und durch eine Schale mit verdünnter  $H_2SO_4$ , der einige Tropfen  $HNO_3$  zugesetzt sind, gezogen, dann in eine Schale mit konzentrierter  $H_2SO_4$  gelegt. Es tritt nach einigen Sekunden orangebraune Färbung ein, bald darauf verkohlt der Streifen.

Salzsaures *o*-Toluidin:

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Weißes Papier, im Rohre .....	95	93	88	83	—
» » offen .....	96	92	86	85	—
Azolitminpapier im Rohre, saure Zone .....	84	78	57	45	28

*m*-Toluidin. Destilliert, S. P.  $196^{\circ}$ . Als Kriterium der Reinheit wurde das Acettoluid dargestellt; dasselbe zeigte den Schmelzpunkt  $65.5^{\circ}$ .

	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
Weißes Papier, im Rohre .....	79	75	72
» » offen .....	81	75	—

Reaktion wie beim *o*-Toluidin; rötlichgelbe Färbung, sehr schlecht sichtbar.

Salzsaures *m*-Toluidin:

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Weißes Papier, im Rohre .....	90	83	78	72	—
» » offen .....	89	84	74	70	—
Azolitminpapier im Rohre, saure Zone .....	84	76	57	47	28

Das Azolitminpapier mußte vor dem Versuch kurze Zeit über Ammoniak gehalten werden, da die Rotfärbung sonst nicht sichtbar war.

*p*-Toluidin. Destilliert, S. P. 196·5, F. P. 43°.

	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Weißes Papier, im Rohre . . . . .	78	75	70
» »    offen . . . . .	79	74	70

Reaktion wie bei *o*-Toluidin; rosarote Färbung.

Salzsaures *p*-Toluidin:

	$N_{10}$	$N_{20}$	$N_{50}$	$N_{100}$	$N_{200}$
Weißes Papier, im Rohre .....	—	82	80	77	75
" " offen .....	92	86	80	76	73
Azolitminpapier, mit $\text{NH}_3$ gebläut, im Rohre, saure Zone.....	82	64	49	40	29

Benzylamin. Destilliert, S. P. 183°. Azolitminpapier.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Offen . . . . .	94	86	77	68	56

Bei  $N/1$  ist der Streifen zwischen 36 und 94 intensiver blau gefärbt, ebenso das eingetauchte Ende.

*o*-Phenylendiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 102°.

	$N/2$	$N/10$	$N/20$		
Azolitminpapier, offen, blaue Zone . . . . .	86	82	82		
	$N/2$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Weißes Papier, offen . . . . .	89	85	83	75	65

Reaktion mit verdünnter Eisenchloridlösung, wobei orange-rote Färbung eintritt.

*m*-Phenylendiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 61°.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Azolitminpapier, offen, blaue Zone . . . . .	89	84	—	—	—
Weißes Papier, im Rohre . . . . .	82	75	75	70	65
» » offen . . . . .	85	78	77	74	70

Reaktion mit verdünnter salzsaurer Kaliumnitritlösung;  
orangerote Färbung, sehr deutlich sichtbar.

*p*-Phenylendiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 137°.

	$N/2$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Azolitminpapier, offen, blaue Zone .....	87	77	70	58	54
» » Reaktion .....	88	79	70	—	—
Weißes Papier, offen .....	82	77	70	62	53
» » im Rohre .....	80	73	67	60	53

Reaktion: Bildung von »Lauth'schem Blau« beim Eintauchen in eine saure Lösung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid. Die Färbung tritt nicht sofort auf.

*m*-Toluyldiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 99°.

	$N/2$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Azolitminpapier, offen, blaue Zone .....	84	79	75	—	—
» » Reaktion .....	82	78	77	70	67
Weißes Papier, offen .....	87	78	76	72	66

Reaktion: Mit salzsaurer Kaliumnitritlösung rotbraune Färbung.

1,8-Naphthylendiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 64°. In Wasser sehr wenig löslich, es konnte daher nur eine  $N/100$ -Lösung gemacht werden.

	$N/100$	$N/200$
Azolitminpapier, offen, direkt sichtbar .....	37	—
» » Reaktion .....	35	—
Weißes Papier, offen .....	36	25

Reaktion: Mit salzsaurer Kaliumnitritlösung tritt sehr deutlich sichtbare dunkelbraune Färbung auf.

1,5-Naphthylendiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 186°. In Wasser äußerst wenig löslich; die Versuche mit  $N/100$  mußten in übersättigter, lauwarmer Lösung gemacht werden.

	$N/100$	$N/200$
Weißes Papier .....	44	38

Mit Kaliumnitritlösung sehr deutliche Blauviolettffärbung.



## Phenole.

Phenol. Destilliert.  $24.40\text{ g}$  in  $519\text{ cm}^3$  Wasser gelöst  $= N/2$ .

	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$
Weißes Papier, im Rohre . . . . .	88	86	84	82
» » offen . . . . .	89	85	84	83

Reaktion: Der bei 100 abgeschnittene Streifen wird durch Eisenchloridlösung gezogen, wobei violette Färbung eintritt. Mit Azolitminpapier war keine Rotfärbung wahrnehmbar.

Brenzkatechin. F. P.  $105.5^\circ$ .  $5.5\text{ g}$  in  $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O} = N/1$ . Die  $N/1$ - und  $N/2$ -Lösungen waren leicht getrübt und färbten sich an der Luft bald gelblich.

	$N/1$	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Weißes Papier, im Rohre	88	87	84	83	81	79	78	78
» » offen . . .	92	89	86	84	82	80	78	78

Reaktion: Mit fünfprozentiger Eisenchloridlösung smaragdgrüne Färbung, die beim Durchziehen durch Sodalösung in Violett umschlägt. Beide Färbungen sehr deutlich sichtbar. Während des Ansteigens zeigt sich (namentlich bei den konzentrierten Lösungen bis  $N/10$ ) eine blaue Zone, die um etwa  $5\text{ mm}$  höher reicht, als das Eindringen des Brenzkatechins durch die darauffolgende Farbenreaktion angezeigt wird. Azolitminpapier wird nur von  $N/1$ - und  $N/2$ -Lösung schwach gerötet.

Resorcin. F. P.  $112^\circ$ .  $5.5\text{ g}$  in  $100\text{ cm}^3 = N/1$ .

	$N/1$	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$
Weißes Papier, im Rohre . . . . .	81	80	78	75	73
Azolitminpapier, mit $\text{NH}_3$ gebläut, im Rohre:					
Saure Zone . . . . .	67	65	55	—	—
Reaktion . . . . .	85	85	80	—	—

Reaktion: Mit Eisenchlorid blauviolette Färbung.

Hydrochinon. F. P.  $165^\circ$ .  $5.5\text{ g}$  in  $100\text{ cm}^3 = N/1$ .

	$N/1$	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Weißes Papier, im Rohre . . . . .	84	84	81	80	80	78	76

Reaktion: Der Streifen wird durch verdünnte Kalilauge gezogen, wobei er sich sehr rasch und deutlich braun färbt.

Auf Azolitminpapier keine Rotfärbung sichtbar.

Pyrogallol. F. P.  $132^{\circ}$ .  $4 \cdot 20 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/1$ .

	$N/1$	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Weißes Papier, im Rohre . .	81	80	76	75	74	73	70	68	66

Reaktion: Durchziehen des Streifens durch salzsaure Kaliumnitritlösung, wobei deutliche Orangefärbung eintritt. Bei den konzentrierten Lösungen (bis  $N/20$ ) zeigt sich während des Ansteigens, ähnlich wie beim Brenzkatechin, eine blaue Zone, die um etwa  $10 \text{ mm}$  höher reicht, als Pyrogallol durch die  $\text{KNO}_2$ -Reaktion nachweisbar ist; der ganze untere Teil des Streifens ist sehr schwach bläulich gefärbt. Azolitminpapier wird nur von  $N/1$ -Lösung sehr schwach gerötet.

Phloroglucin. F. P.  $207^{\circ}$  (unscharf unter Zersetzung).  $4 \cdot 20 \text{ g}$  in  $500 \text{ cm}^3 = N/5$ .

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Weißes Papier, im Rohre . . . . .	71	70	68	66	64	62

Reaktion: Der Streifen wird durch eine gesättigte Lösung von Vanillin in konzentrierter Salzsäure gezogen. Es tritt hochrote Färbung ein, deren Deutlichkeit noch erhöht wird, wenn man den Streifen mit konzentrierter Salzsäure übergießt. Auf Azolitminpapier keine Rotfärbung sichtbar.

### Aromatische Oxysäuren.

Salicylsäure. F. P.  $156^{\circ}$ .  $0 \cdot 2760 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/50$ .

Weißes Papier, im Rohre:	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Eisenchloridreaktion reicht bis . . . . .	96	95	92	94
Blaufärbung während des Aufsteigens bis . . . . .	35	25	14	—
Azolitminpapier, im Rohre:				
Rotfärbung bis . . . . .	39	25	15	13?
$\text{FeCl}_3$ -Reaktion bis . . . . .	95	94	93	93

Reaktion: Mit Eisenchloridlösung tritt intensive Violett-färbung ein.  $N/50$ -Lösung wurde auch mit aschefreiem Schleicher & Schüll'schen Papier untersucht. Bei Verwendung von un-

gefärbtem Papier zeigte die Eisenchloridreaktion das Vordringen der Salicylsäure bis 60 an, zwischen 60 bis 96 trat bei der Reaktion nur minimale Färbung ein. Mit Azolitmin gefärbtes aschefreies Papier färbte sich bis 55, bei einem zweiten Versuch bis 60, rot; mit denselben Streifen wurde auch noch die Eisenchloridreaktion gemacht, wobei sie sich bis 55, respektive 60 violett färbten. Oberhalb dieser Grenze waren nur Spuren einer Violettgefärbung sichtbar. Die mit gewöhnlichem Papier erzielten hohen Steigwerte sind also den Salzen zuzuschreiben, die sich durch Neutralisation der Säure mit der im Papier enthaltenen Asche bilden. Zur Kontrolle wurde auch noch salicylsaures Natron untersucht.

Salicylsaures Natrium,  $1.60 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/_{10}$ :

Weißes Papier, im Rohre, $\text{FeCl}_3$ -	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
Reaktion .....	97	96	95	95	95	94

Die so erhaltenen Werte stimmen mit den früher bei Anwendung gewöhnlichen Papiers gefundenen überein. Mit  $\text{NH}_3$  gebläutes Azolitminpapier gibt keine ablesbaren Grenzen.

*p*-Oxybenzoesäure. F. P.  $215^\circ$ . Bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei  $120^\circ$  getrocknet und ohne Krystallwasser eingewogen.  $0.690 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/_{20}$ .

Weißes Papier, im Rohre:	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Die Reaktion reicht bis .....	97	96	95	95
Intensiver gefärbt bis .....	55	48	36	17
Azolitminpapier, im Rohre:				
Rote Zone bis .....	64	48	35	25

Reaktion: Der Streifen wird bei 100 abgeschnitten, zwischen Filtrierpapier abgepreßt, durch Millon'sches Reagens gezogen, wieder abgepreßt und hierauf auf einer Asbestplatte über freier Flamme erwärmt. Nach 1 bis 2 Minuten tritt Rotfärbung ein.

Protokatechusäure. F. P.  $200^\circ$ . Die Substanz enthält  $6.72\%$  Krystallwasser.  $1.6435 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/_{10}$ .

Weißes Papier, im Rohre:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
$\text{FeCl}_3$ -Reaktion reicht bis .....	97	96	95	95	95	94
Intensiver bis .....	55	—	—	—	—	—



## Azolitminpapier im Rohre, feucht

bis 100:	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Rotfärbung bis .....	60	55	47	32	24	16
Dann Blaufärbung bis .....	96	95	94	93	93	95

Reaktion: Durchziehen des Streifens durch fünfprozentige Eisenchloridlösung.

Gallussäure. 0.3030 g der Substanz gaben 0.0289 g Wasser ab. Krystallwasser gefunden 9.54%, berechnet 9.57%.  
 0.940 g in 100  $cm^3$  =  $N/20$ .

Weißes Papier, im Rohre:	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Fe $Cl_3$ -Reaktion reicht bis .....	86	86	85	85	82
Intensiver bis .....	40	28	22	—	—

Azolitminpapier, mit  $NH_3$  gebläut, im Rohre:

Rote Zone bis .....	46	41	32	20	15
---------------------	----	----	----	----	----

Reaktion: Mit fünfprozentiger Eisenchloridlösung schwarzblaue Färbung.

## Notiz über die Elemente des Thuliums

von

**C. Auer v. Welsbach,**

k. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Auf Grund der spektroskopischen Prüfung der zurzeit vorliegenden Fraktionen der Thuliumreihen besteht das Thulium im wesentlichen aus drei Elementen.

Thulium I. Symbol: Tu I. Es steht zwischen Aldebaranium und dem folgenden Tu-Element. Seine Reindarstellung ist mit unseren gegenwärtigen Methoden kaum möglich.

Die Salze dieses Körpers absorbieren die im äußersten Rot des Spektrums liegenden Strahlen bis  $\lambda$  700.

Für den Bereich von 2700—3270 mache ich folgende charakteristische Linien des Öffnungsfunkenspektrums namhaft:

2709·80	2808·07	2981·60
19·56	28·02	3054·16
88·10	41·40	3261·81 <sup>1</sup>
	64·00	

Thulium II. Symbol: Tu II.

Die Reindarstellung dieses Elementes bietet große Schwierigkeiten, doch ist zu hoffen, daß diese im Laufe der nächsten Jahre werden überwunden werden.

Thulium II bildet ein fast weißes Sesquioxyd.

---

<sup>1</sup> Die in dieser Notiz enthaltenen Wellenlängen sind zum Teil nach den Zahlen, die Exner und Haschek für das Tm-Spektrum angegeben haben, korrigiert.

Die von diesem sich ableitenden Salze sind, wenn die Säure nicht gefärbt ist, bei Tageslicht blaß gelblichgrün, bei künstlichem Lichte hingegen, in welchem die roten Strahlen vorherrschen, schön smaragdgrün gefärbt. Ihre Farbe ist nahezu komplementär mit jener der Er-Salze.

Sie geben das bisher dem Tu zugeschriebene Absorptionsspektrum, dessen Bänder bei  $\lambda = 685$  und  $464$  liegen.

Mit steigender Konzentration der Lösung verbreitern sich diese Bänder, vornehmlich nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums zu, sehr stark, so daß schon in einer 10prozentigen Nitratlösung bei  $40\text{ mm}$  langer Schichte das Band im Rot bis  $\lambda\ 700$  und jenes im Blau bis  $478$  reicht.

Die Oxyde jener Fraktionen, die diesen Körper neben Ad am reichlichsten enthalten, zeigen beim Erhitzen in der Flamme eine prachtvolle, charakteristische Lichterscheinung. Bevor die Erde nämlich in das eigentliche Glühen kommt, erstrahlt sie für kurze Zeit in purpurrotem Lichte. Diesem Aufleuchten entspricht ein überaus glänzendes Bandenspektrum, das dem ähnlich ist, das die hoch erhitzte Erde selbst dauernd gibt.

Von den Linien des sehr intensiven Öffnungsfunkenspektrums seien für den Bezirk von  $3400\text{--}3800$  folgende starke Linien angeführt:

3400·12	3557·92	3668·21	3734·29 <sup>1</sup>
25·20 <sup>1</sup>	66·08	73·31	44·22
30·11	66·63	78·15	56·99
41·66 <sup>1</sup>	74·23	79·00	61·49 <sup>1</sup>
53·80	3608·95	83·62	62·07 <sup>1</sup>
62·34 <sup>1</sup>	43·84	3700·40	67·50
3535·01	47·39	01·51	83·70
35·67	53·76	05·00	95·91 <sup>1</sup>
36·35	61·00	18·02 <sup>1</sup>	
36·70	65·96	25·21	

Thulium III. Symbol: Tu III. Die Darstellung dieses Körpers ist ebenso schwierig wie jene von Tu I; es ist daher sehr fraglich, ob es mit Hilfe unserer Fraktionierungsmethoden je gelingen wird, ihn rein zu erhalten.

<sup>1</sup> In der vorläufigen Mitteilung (Akad. Anzeiger Nr. XXVII, 1908) irrtümlich Tu I zugeschrieben.



Gekennzeichnet ist dieses Element durch sein Funkenspektrum.<sup>1</sup> Im Bereiche von 2800—3260 treten folgende Linien stark hervor:

2859·94	2984·00	3053·90
2927·88	3002·83	99·62
28·43	16·90	3259·22

---

Zwischen Ad und Tu I, dann zwischen Tu II und Tu III dürften noch einige andere Elemente stehen, die ich jedoch hervorzuheben unterlassen habe, weil sie sich nur durch Intensitätsdifferenzen der Funkenlinien zu erkennen geben.

---

<sup>1</sup> Vergl. J. M. Eder und E. Valenta: Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. III. Teil. Thulium. Diese Sitzungsber. Bd. CXIX, Abt. IIa, 1910. — F. Exner und E. Haschek: Zur Spektroskopie der seltenen Erden. Diese Sitzungsber. Bd. CXIX, Abt. IIa, 1910.



# Über Abkömmlinge der Nitrohemipinsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und Alfons Klemenc.

Aus dem ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Alkylierte phenolische Hydroxylgruppen sind bekanntlich im allgemeinen gegen Verseifung durch Wasser oder Alkalien sehr widerstandsfähig.<sup>1</sup> Der Eintritt von Nitrogruppen befördert begreiflicherweise die Verseifbarkeit durch Alkalien, da ja Nitrophenole in ihrem chemischen Verhalten sich mehr den Säuren annähern als Phenole ohne stark negativierende Substituenten. Die leichte Verseifbarkeit des Methylpikrats ist seit langem bekannt. In der 3,5-Dinitroanissäure wird das Methoxyl durch Wasser bei 150° und zum Teil schon beim Kochen mit verdünnten Alkali- oder Alkalicarbonatlösungen verseift.<sup>2</sup> Wir haben gefunden,<sup>3</sup> daß auch beim 2,6 Dinitroveratrumsäuremethylester besonders leichte Verseifbarkeit eines phenolischen Methoxyls auftritt, und zwar schon beim Kochen mit sehr verdünnter wässriger Kalilauge im offenen Gefäß.

In der gleichen Arbeit<sup>4</sup> haben wir gefunden, daß auch Kochen nitrierter Phenoläther mit Anilin das Methoxyl zu verseifen vermag, und zwar schon bei Anwesenheit einer Nitrogruppe. Es wurde nämlich aus der 6-Nitro-2,3-dimethoxy-

<sup>1</sup> Über die Bedingungen, unter denen Verseifung durch alkoholisches Kali eintritt, vgl. Stoermer und Kahlert, Ber. Deutsch. ch. G., 34, 1812 (1901).

<sup>2</sup> Vgl. H. Salkowsky, Ann. Chem. Pharm., 163, 57 (1872); Salkowsky und Rudolf, Ber. Deutsch. chem. G., 10, 1254 (1877).

<sup>3</sup> Mon. f. Chem., 31, 715 (1910).

<sup>4</sup> p. 736.



benzoesäure 5-Nitroguajacol (unter Verseifung des zur Nitrogruppe *m*-ständigen Methoxyls) erhalten.

Um zu sehen, ob Anilin auch auf andere nitrierte Phenoläther verseifend wirkt, wurde zunächst die Einwirkung von Anilin auf Nitrohemipinsäure untersucht. Hierbei bildet sich eine Anilsäure, und zwar in der Tat unter Verseifung eines Methoxyls (in diesem Falle des zur Nitrogruppe *p*-ständigen).<sup>1</sup> Über die Wirkungsweise des Anilins bei der Verseifung des Methoxyls konnte insofern ein Einblick gewonnen werden, als sich zeigte, daß das abgespaltene Methyl mindestens zum Teil zur Methylierung des überschüssigen Anilins verwendet wird.

Die zweite mögliche Nitromethylnorhemipinanilsäure konnte durch Einwirkung von Anilin auf Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid dargestellt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Darstellungsmethode für Methylnorhemipinsäure und Nitromethylnorhemipinsäure ausgearbeitet.

Für die Konstitution der Nitromethylnorhemipinanilsäuren sind folgende Beobachtungen maßgebend. Die beiden Nitromethylnorhemipinanilsäuren leiten sich von derselben Nitromethylnorhemipinsäure ab, da sie bei der Wasserabspaltung dasselbe Anil, bei der Acetylierung dasselbe acetylierte Anil und daneben (unter Verseifung) dieselbe Nitromethylnorhemipinsäure geben. Die zugrunde liegende Nitromethylnorhemipinsäure ist identisch mit der von Elbel aus Nitromethylnoropiansäure und aus Methylnorhemipinsäure erhaltenen und ist daher 6-Nitro-3-oxy-4-methoxybenzol-1, 2-dicarbonsäure.

Hierdurch ist die Stellung der in den Benzolkern eingetretenen Substituenten auch für die Anilsäuren festgelegt. Was die Stellung des Anilinrestes selbst betrifft, so kommt in Betracht, daß nur die aus Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid entstehende Anilsäure eine Eisenreaktion gibt, was auf die *o*-Stellung zwischen OH und COOH hindeutet, und ferner, daß diese Anilsäure sich als einbasische Säure verhält, die aus Nitrohemipinsäure und Anilin entstehende dagegen als

---

<sup>1</sup> Auch Ammoniak verseift bei der Amidbildung ein phenolisches Methoxyl der Nitrohemipinestersäuren, wie Herr V. Maly im hiesigen Laboratorium gefunden hat.

zweibasische Säure, indem auch das phenolische Hydroxyl einen deutlich ausgeprägten sauren Charakter hat. Disilber-salze lassen sich zwar aus beiden Anilsäuren erhalten und durch Jodmethyl in Nitrohemipinanilsäureester überführen,<sup>1</sup> aber die Anilsäure aus dem acetylierten Anhydrid wird durch ein Mol Ammoniak neutralisiert, die aus Nitrohemipinsäure und Anilin erst durch zwei. Wenn aber ein phenolisches Hydroxyl so stark saure Eigenschaften hat, so kann es kaum zur COOH-Gruppe in *o*-Stellung stehen. Die Nachbarschaft eines freien Carboxyls vermindert den sauren Charakter eines phenolischen Hydroxyls nach einem von Ostwald<sup>2</sup> angegebenen Satz über die Bildung mehrwertiger Ionen.<sup>3</sup> Dieser Einfluß wird bei *o*-Stellung ganz besonders stark.<sup>4</sup> Somit ist die aus Nitrohemipinsäure und Anilin entstehende Anilsäure als 6-Nitro-3-oxy-4-methoxyphthal-2-anilsäure, die Anilsäure aus Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid als 6-Nitro-3-oxy-4-methoxyphthal-1-anilsäure zu betrachten.

Über die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen sei noch folgendes bemerkt.

Das Verhalten gegen Eisenchlorid in der Kälte entspricht der bekannten Regel, daß von den carboxylierten Verbindungen nur freie *o*-Oxysäuren Farbreaktionen geben.<sup>5</sup> Demgemäß sind Farbreaktionen bei der Nitromethylnorhemipinsäure und der 1-Anilsäure, aber nicht bei der 2-Anilsäure beobachtet worden. Die Farbreaktion der 1-Anilsäure geht bei der Überführung in den Methylester (mit freiem phenolischem Hydroxyl) oder in das Anil verloren, ebenso die der Nitromethylnorhemipinsäure bei der Überführung in den Dimethylester.

<sup>1</sup> Vgl. das ähnliche Verhalten der 2, 6-Dinitroisovanillinsäure bei Wegscheider und Klemenc, Mon. f. Chem., 31, 714, 721 (1910).

<sup>2</sup> Z. physik. Chem., 9, 556 (1892); Lehrb. der allg. Chem., 2. Aufl., II<sup>1</sup>, 802 bis 804.

<sup>3</sup> Vgl. Wegscheider und Piesen, Mon. f. Chem., 23, 400 (1902).

<sup>4</sup> Vgl. noch Imbert und Astruc, Chem. Zentr. (1900), I, 370; Thiel, Schumacher und Römer, Ber. Deutsch. Chem. G., 38, 3860 (1905); ferner die bei Hans Meyer (Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb., 2. Aufl., 484) angegebene Literatur.

<sup>5</sup> Von den Gelbfärbungen, die auch bei anderen Säuren auftreten können (vgl. Wegscheider, Mon. f. Chem., 16, 125 [1895]), wird hierbei abgesehen.

Der Anilinrest der Anilsäuren ist sehr leicht verseifbar. Schon durch Kochen mit Wasser kann man aus der 2-Anilsäure, aus dem Anilinsalz der 1-Anilsäure und aus dem acetylierten Anil Nitromethylnorhemipinsäure erhalten. Ebenso geben beide Anilsäuren bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid als Nebenprodukt Nitromethylnorhemipinsäure.

Bemerkenswert ist ferner der Unterschied der Acetylierbarkeit von Nitromethylnorhemipinsäure und ihren Anilsäuren. Die Nitromethylnorhemipinsäure wird durch Essigsäureanhydrid nicht acetyliert, sondern nur durch Acetylchlorid; dagegen werden beide Anilsäuren durch Essigsäureanhydrid in das acetylierte Anil verwandelt. Die Acetylgruppe ist sowohl im acetylierten Anhydrid der Nitromethylnorhemipinsäure als im acetylierten Anil sehr leicht verseifbar.

### Versuche.<sup>1</sup>

#### Einwirkung von Anilin auf Nitrohemipinsäure; 6-Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure.

3 g von 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure sorgfältig befreite Nitrohemipinsäure wurden mit ungefähr 26 g Anilin eine Stunde gekocht. Die dunkle Lösung wird etwas abkühlen gelassen und noch warm in dünnem Strahl unter Umrühren in ungefähr 170 cm<sup>3</sup> stark salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Man erhält so eine rotbraune flockige Fällung. Ist die Abkühlung zu weit fortgeschritten oder enthält das Wasser zu wenig Salzsäure, so erhält man leicht einen dunklen pechartigen Niederschlag, der schwer aufzuarbeiten ist.

Aus der salzsauren Lösung, welche das Anilin enthielt, konnte durch Äther nur eine geringe Menge schmieriger Substanz erhalten werden. Bemerkenswert ist, daß das Anilin teilweise methyliert worden war.

Um dies nachzuweisen, wurde die Lösung alkalisch gemacht, das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert und dann nach A. W. Hofmann<sup>2</sup> wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Es ging fast alles in festes Sulfat über;

<sup>1</sup> Von A. Klemenc.

<sup>2</sup> Ber. Deutsch. chem. G., 7, 523 (1874).



die geringe noch übrigbleibende Menge des Öls mußte an Methylanilinen angereichert sein. Das feste Sulfat wurde in viel Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und ausgeäthert. Hierbei ging eine nicht unerhebliche Menge Öls in den Äther, welches ebenfalls an Methylanilinen angereichert sein mußte, da Methylanilin nach Walker und Aston<sup>1</sup> eine schwächere Base ist als Anilin. Beide Öle wurden vereinigt und destilliert. Die Hauptmenge ging bei 182° über, dann stieg das Thermometer. Der bei 185 bis 198° übergehende Anteil wurde analysiert.

0.2061 g gaben bei der Methylimidbestimmung nach Herzig und Meyer 0.0984 g AgJ. Die vorangegangene Methoxylbestimmung gab kein Jodsilber. CH<sub>3</sub> gef. 3.06%; ber. für Methylanilin 14.03%.

Die beim Eingießen des ursprünglichen Reaktionsproduktes in Salzsäure erhaltene Fällung wurde durch Verreiben mit mäßig konzentrierter Kalilauge in einen unlöslichen Stoff und in Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure zerlegt, welche mit blutroter Farbe in Lösung geht.

Die Natur des in Kalilauge unlöslichen Produktes (meist etwa 0.8 g) konnte nicht aufgeklärt werden. Es ist trotz seines bisweilen einheitlichen Aussehens ein Gemisch, da die Analysen auf keine einfache Formel stimmten und bei verschiedenen Darstellungen sehr verschiedene Werte ergaben. Es ist dunkelrotbraun, in Alkohol und Aceton löslich, in Wasser, Äther, Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Zur Reinigung wurde hauptsächlich Fällung aus Aceton mit CCl<sub>4</sub> verwendet. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler und zersetzt sich in der Gegend des Schmelzpunktes unter starker Gasentwicklung; dabei wird es so schwarz, daß das Schmelzen sehr schlecht zu erkennen ist.

Bei einer Darstellung blieb der Schmelzpunkt nach wiederholter Fällung bei ungefähr 165° stehen. Der Körper erschien unter dem Mikroskop einheitlich (durchsichtige Prismen). Trotzdem gab die Analyse Werte, welche nicht mit einer annehmbaren Formel in Einklang gebracht werden konnten (C 55.50, H 3.59, N 9.11, OCH<sub>3</sub> bei kombinierter Methoxyl- und Methylimidbestimmung 8.10%, entsprechend C<sub>7.1</sub>H<sub>5.5</sub>NO<sub>3.05</sub> mit 0.4 OCH<sub>3</sub>-Gruppen).

Ein anderes Mal wurde bei fast gleicher Arbeitsweise (nur die Anilmenge war um 12% größer) eine anscheinend amorphe Substanz erhalten, die bei ungefähr 190° schmolz und der Formel C<sub>7.2</sub>H<sub>7.7</sub>NO<sub>1.9</sub> mit 0.23 OCH<sub>3</sub>-Gruppen entsprach. (C 61.91, H 5.56, N 10.08, OCH<sub>3</sub> nach Zeisel 5.09%).

<sup>1</sup> Z. phys. Ch., 17, 749 (1895).

Bei einer weiteren Darstellung mit großem Anilinüberschuß (für 2 g Nitrohemipinsäure 30 g Anilin) wurde wieder ein in mikroskopischen Prismen kristallisierendes Produkt erhalten. Schmelzpunkt ungefähr  $205^{\circ}$ ; C 59.16, 59.29, 59.40%; H 4.24, 4.13, 4.19%;  $\text{OCH}_3$  nach Zeisel 4.19, 5.34%; kein N-Methyl. Diesen Zahlen nähert sich einigermaßen die Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$ , welche durch Abspaltung von  $2\text{CO}_2$  und  $3\text{H}_2\text{O}$  aus je einem Mol Nitromethylnorhemipinsäure und Nitronorhemipinsäure und zwei Molen Anilin entsteht:  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_8\text{N} + \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_8\text{N} + 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} - 2\text{CO}_2 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$ , welche Formel C 59.53, H 3.70, N 10.30,  $\text{OCH}_3$  5.70% verlangt; doch kann dieser (übrigens mangelhaften) Übereinstimmung keine Bedeutung beigemessen werden.

Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure erhält man zwei Stoffe, einen in Aceton löslichen, in Kalilauge unlöslichen vom Schmelzpunkt  $175^{\circ}$  und einen in Aceton unlöslichen, in Kalilauge löslichen vom Schmelzpunkt  $213^{\circ}$ , beide schmelzen unter Zersetzung.

Die Ausbeute an Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure betrug 1.6 g aus 3 g Nitrohemipinsäure. Sie wurde aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Zur Reinigung diente Fällen aus der Lösung in Ammoniak durch Salzsäure und besonders aus Aceton mit Tetrachlorkohlenstoff. Die Löslichkeit in Aceton nimmt mit zunehmender Reinheit merklich ab.

Die reine Substanz ist schwach hellgelb, in Alkalien (auch Ammoniak) mit prächtig blutroter Farbe löslich und daraus durch  $\text{CO}_2$  nicht fällbar, löslich in Alkohol, Amylalkohol, Aceton, sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äther und Wasser. Sie bildet mikroskopische Prismen, färbt sich von  $180^{\circ}$  an dunkler und schmilzt bei  $214^{\circ}$  ohne Aufschäumen zu einer roten Flüssigkeit. Bisweilen schmilzt sie aber schon bei 183 bis  $184^{\circ}$  unter starkem Aufschäumen.

Offenbar ist dieser tiefere Schmelzpunkt der eigentliche Schmelzpunkt der Anilsäure, während  $214^{\circ}$  der Schmelzpunkt des daraus durch Wasserabspaltung entstandenen, im folgenden beschriebenen Anils ist. Das Ausbleiben des Schmelzpunktes 183 bis  $184^{\circ}$  kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß in der Regel die Umwandlung in das Anil schon beim Anwärmen bis  $180^{\circ}$  vollständig wird.

Entsprechend dieser Auffassung wurde einmal beobachtet, daß eine aus heißem Aceton mit heißem  $\text{CCl}_4$  frisch gefällte Probe zunächst bei 183 bis  $184^{\circ}$  schmolz. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden aber schäumte nur ein geringer Teil bei  $184^{\circ}$  auf, wurde dann gleich wieder fest; das Ganze schmolz dann bei  $214^{\circ}$ , aber ohne Aufschäumen. Nach dem Verreiben blieb das Aufschäumen bei  $183^{\circ}$  ganz aus,

ebenso wenn die Substanz in ein schon auf 180° vorgewärmtes Bad gebracht wurde. Ob das Ausbleiben des Schmelzpunktes 183 bis 184° lediglich von der Anwesenheit katalytisch wirkender Verunreinigungen abhängt oder ob außerdem eine Dimorphie der 2-Anilsäure ins Spiel kommt, bleibt dahingestellt.

Mit der Nitromethylnorhemipinsäure gibt die Anilsäure den Mischschmelzpunkt 180° unter Zersetzung.

Die Anilsäure gab in wässriger Lösung mit  $\text{FeCl}_3$  eine schwach braunrote, beim Stehen stärker werdende Färbung, die aber wohl von einer Verunreinigung herrührt, da sie bei einer auf anderem Wege (aus Acetnitromethylnorhemipinanil, siehe später) hergestellte Probe kaum merklich ist. Der letzt-erwähnte Weg eignet sich auch zur Darstellung der Säure.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz stimmt auf Nitromethylnorhemipinanilsäure.

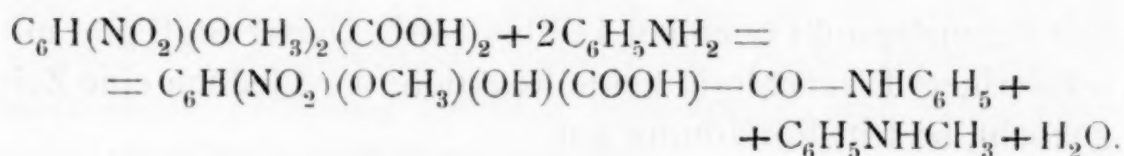
0.2093 g gaben 0.4139 g  $\text{CO}_2$ , 0.0693 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2488 g gaben 19.5  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  über KOH (1 : 1) bei 21° und 741 mm.

0.1474 g gaben bei der Methoxyl- und Methylimidbestimmung nach Herzig und Meyer 0.1097 g AgJ. Der AgJ-Niederschlag der Methylimidbestimmung war sehr klein.

Gef. C 53.94, H 3.71, N 8.87,  $\text{OCH}_3$  9.84%; ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2(\text{OCH}_3)$  C 54.20, H 3.64, N 8.44,  $\text{OCH}_3$  9.34%.

Mit Rücksicht auf die Bildung von Methylanilin kann die Entstehung der Anilsäure durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Kocht man die Anilsäure einige Stunden mit Wasser, so geht sie in Lösung. Beim Ansäuern und Ausäthern erhält man eine Substanz von intensiv roter Eisenreaktion, die bei 204 bis 205° schmilzt und mit Nitromethylnorhemipinsäure<sup>1</sup> keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Es wird also wahrscheinlich Anilin abgespalten.

Disilbersalz. Ungefähr 2 g Anilsäure wurden in 40  $\text{cm}^3$  Wasser verteilt und vorsichtig mit Ammoniak bis zur schwach

<sup>1</sup> Aus Nitrohemipinsäure und HCl.



alkalischen Reaktion versetzt. Eine Ausscheidung eines schwer löslichen Salzes trat dabei nicht ein. Durch Fällung der Lösung mit Silbernitrat wurden 3.4 g Niederschlag erhalten, der sich als Disilbersalz erwies.

0.2256 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.0865 g Ag.

Ag gef. 38.3, ber. für  $C_{15}H_{10}O_7N_2Ag_2$  39.5%.

Ein Versuch, das Monoammonium- und daraus das Mono-silbersalz zu erhalten, schlug fehl. Zu einem Mol 2-Anilsäure wurde die wässrige Lösung eines Mols Ammoniak unter Verreiben langsam hinzugefügt. Hierbei blieben von 1.35 g Anilsäure 0.78 g mit ungeändertem Schmelzpunkt ungelöst. Aus dem Filtrat fielen mit Silbernitrat 0.63 g Disilbersalz aus.

0.2336 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.0859 g Ag.

Ag gef. 36.8, ber. 39.5%.

#### 6-Nitrohemipin-2-anilsäuremethylester.

Das Disilbersalz der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure wurde 18 Tage mit Jodmethyl stehen gelassen. Nach dem Verreiben des Jodmethyls wurde mit Benzol ausgekocht. Die benzolische Lösung gab beim Versetzen mit Petroläther weiße glänzende Krystalle. Diese wurden mit stark verdünnter Kalilauge verrieben. Es löste sich nur sehr wenig auf. Das Ungelöste wurde wiederholt aus Benzol mit Petroläther gefällt. Der Schmelzpunkt blieb bei 148 bis 149°. Dieser Stoff gibt mit wässrigem Eisenchlorid keine Reaktion; wird jedoch eine Zeit gekocht, so tritt Rotfärbung auf.

0.1910 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.3640 g AgJ.

$OCH_3$  gef. 25.29, ber. für  $C_{17}H_{16}O_7N_2 = C_{14}H_7O_4N_2(OCH_3)_3$  25.84%.

#### Methylnorhemipinsäure.

Für Vergleichszwecke wurde die Darstellung der Nitromethylnorhemipinsäure nötig. Elbel<sup>1</sup> hat sie aus Nitromethylnoropiansäure über die Nitromethylnoropianoximsäure und das Nitromethylnorhemipinimid, ferner durch Nitrierung der

<sup>1</sup> Ber. Deutsch. chem. G., 19, 2311 (1886).

Methylnorhemipinsäure dargestellt. Ich schlug zunächst den letzteren Weg ein. Zur Darstellung der Methylnorhemipinsäure wählte ich die Einwirkung von Salzsäure auf Hemipinsäure. Dieser Vorgang ist bereits von Matthiessen und Foster,<sup>1</sup> Beckett und Wright<sup>2</sup> und Wegscheider<sup>3</sup> untersucht worden, aber nicht unter den für die Bildung der Methylnorhemipinsäure günstigen Bedingungen. Dagegen ließ die Angabe von Wegscheider<sup>4</sup> über die Einwirkung von Salzsäure auf Hemipin- $\alpha$ -methylestersäure geeignete Bedingungen für die Darstellung der Methylnorhemipinsäure erkennen. Am besten hat sich folgende Vorschrift bewährt.

6 g Hemipinsäure wurden mit 20  $\text{cm}^3$  rauchender Salzsäure 7 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen trat reichliche Krystallisation ein (5 g, Schmelzpunkt 156 bis 158°, blaue  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion). Die Mutterlauge gab beim Versetzen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  noch ungefähr 1 g eines Salzes (wohl saures methylnorhemipinsaures Kali), aus dem ebenfalls die Säure mit blauer Eisenreaktion erhalten wurde.

Aus der Säure wurde zuerst durch Umkrystallisieren aus Wasser die schwer lösliche Isovanillinsäure entfernt. Die leicht lösliche Säure enthielt Methylnorhemipinsäure und Hemipinsäure. Die Trennung geschieht zweckmäßig durch Auskochen mit wenig Essigäther, worin die Hemipinsäure leichter löslich ist. Die ungelöst bleibende Methylnorhemipinsäure wird dabei mit dem Schmelzpunkt 220° erhalten, also in der von Wegscheider<sup>5</sup> beschriebenen wasserfreien Form. Immerhin ist auch diese Trennung ziemlich verlustreich. Man erhält etwa 1.2 g reine Methylnorhemipinsäure.

#### 6-Nitromethylnorhemipinsäure.

Die Nitrierung der Methylnorhemipinsäure nach der kurzen Angabe von Elbel lieferte nicht das gewünschte Ergebnis. Es konnte in geringer Menge ein Stoff vom Schmelzpunkt 102

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., Suppl. II, 378 (1864); V, 333 (1867).

<sup>2</sup> Jahresb. f. Ch., 1876, 810.

<sup>3</sup> Mon. f. Chem., 4, 270 (1883).

<sup>4</sup> Mon. f. Chem., 3, 374 (1882).

<sup>5</sup> Mon. f. Chem., 3, 378 (1882).

bis 103° erhalten werden, der keine Eisenreaktion zeigte, in Kalilauge farblos löslich war und mit 4-Nitroguajakol eine starke Schmelzpunktserniedrigung gab. Auch 5-Nitroguajakol ist ausgeschlossen, da es sich in Kalilauge ebenfalls mit roter Farbe löst. Vielleicht lag Oxalsäure vor.

Die Ursache des Mißerfolges liegt wahrscheinlich in der leichten Oxydierbarkeit der Methylnorhemipinsäure. Denn nach der Nitrierung einer noch Hemipinsäure enthaltenden Probe nach Elbel war die Hemipinsäure leicht abscheidbar, die Methylnorhemipinsäure jedoch verschwunden. Bei Nitrierungen mit konzentrierter Salpetersäure wurde durch Ausäthern überhaupt nichts erhalten.

Nachdem es nicht gelungen war, die Nitromethylnorhemipinsäure aus Methylnorhemipinsäure darzustellen, wurde der bisher unbetretene Weg der Entmethylierung der Nitrohemipinsäure eingeschlagen, anlehnend an eine Darstellung der Nitromethylnoropiansäure nach Elbel.<sup>1</sup>

6 g Nitrohemipinsäure wurden in 60 g rauchende Salzsäure eingetragen und in dieses Gemisch am kochenden Wasserbad 15 Stunden ein kräftiger Salzsäurestrom durchgeleitet. Es tritt nach einiger Zeit Lösung ein, bald hierauf aber wieder Abscheidung von Krystallen. Läßt man dann mehrere Stunden bei niedriger Temperatur stehen, so scheiden sich 5.4 g vom Schmelzpunkt 194° (unter starkem Aufschäumen) ab. Durch Fällung aus der Essigätherlösung mit Petroläther wurde die Substanz als weißer krystallinischer Niederschlag (unter dem Mikroskop Blättchen, in Drusen angeordnet) erhalten. Der Schmelzpunkt blieb beim langsamen Erhitzen bei 201 bis 203° (unter starkem Aufschäumen), bei etwas schnellerem Erhitzen bei 205 bis 206° stehen.

0.2476 g Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben nach Zeisel 0.2265 g AgJ.

OCH<sub>3</sub> gef. 12.09, ber. für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N = C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N(OCH<sub>3</sub>) 12.07%.

Die Säure ist leicht löslich in Essigäther, sehr wenig in Benzol. Sie zeigt zwei von Elbel für Nitromethylnorhemipin-

<sup>1</sup> Ber. Deutsch. chem. G., 19, 2307 (1886).



säure angegebene Reaktionen. Die mit Kaliumcarbonat neutralisierte Lösung gibt beim Ansäuern mit wenig Salzsäure einen ziegelroten Niederschlag. Die Lösung des Ammonsalzes gibt mit Chlorbarium einen gelben Niederschlag. Außerdem gibt, was Elbel nicht angegeben hat, die verdünnte wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine schön rubinrote Färbung. Die Säure enthält das freie Hydroxyl in *o*-Stellung zum Carboxyl, weil nach allen vorliegenden Erfahrungen bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Hemipinsäure immer die Entmethylierung zuerst an dieser Stelle eintritt und weil die zu dieser Stelle in *p*-Stellung befindliche Nitrogruppe der Nitrohemipinsäure die Angreifbarkeit dieses Methoxyls nur erhöhen kann.

Sie muß daher auch identisch sein mit der Nitromethylnorhemipinsäure von Elbel, mit der sie ja auch das Verhalten des Kalium- und Bariums Salzes gemeinsam hat. Zwar gibt Elbel den Schmelzpunkt  $220^{\circ}$  an. Ich habe diesen Schmelzpunkt auch bei raschem Erhitzen nicht erreicht. Indes kann bei einer unter Zersetzung schmelzenden Substanz dieser Unterschied immerhin auf verschiedene Schnelligkeit des Anheizens bei der Schmelzpunktsbestimmung beruhen. Jedenfalls ist eine Verschiedenheit der beiden Säuren wegen der gleichen Eigenschaften und der Bildungsweisen nicht anzunehmen.

#### 6-Nitromethylnorhemipinsäuredimethylester.

Das rötlichgelbe Ag-Salz der aus Nitrohemipinsäure dargestellten Nitromethylnorhemipinsäure wurde durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällung mit  $\text{AgNO}_3$  dargestellt und 14 Tage mit Jodmethyl stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls wurde mit Benzol ausgekocht, welches beim Erkalten weiße Krystalle (Blättchen) vom Schmelzpunkt  $145$  bis  $146^{\circ}$  abschied, der auch beim Umkrystallisieren aus Benzol nicht geändert wurde.  $0.75$  g Säure gaben  $0.70$  g reinen Ester.

Der Ester ist in heißem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch aus. Die rubinrote  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion der Säure ist durch die Veresterung verloren gegangen. Daß der Ester ein freies Hydroxyl besitzt, beweist

seine Löslichkeit in Kalilauge; aus der gelben Lösung kann er durch Salzsäure unverändert ausgefällt werden.

0.1640 g vakuumtrockener Substanz gaben nach Zeisel 0.4025 g AgJ.  
Gef. 32.43%  $\text{OCH}_3$ ; ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_5\text{N}(\text{OCH}_3)_3$  32.65%  $\text{OCH}_3$ .

#### Acetylierung der Nitromethylnorhemipinsäure; Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid.

Die Nitromethylnorhemipinsäure hat sich als schwer acetylierbar erwiesen.

Als 1 g Nitromethylnorhemipinsäure aus Nitrohemipinsäure in viel Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von zwei Tropfen Schwefelsäure 12 Stunden stehen gelassen wurde, erhielt man beim Eingießen in Wasser keine Abscheidung. Nun wurde ausgeäthert, der Äther größtenteils abdestilliert und die in den Äther gegangene Essigsäure im Vakuum abgedampft. Es blieb unveränderte Säure zurück, wie der Schmelzpunkt (201 bis 203°) und Mischschmelzpunkt zeigte.

Auch bei 5 Minuten langem Kochen von 0.8 g Säure mit 12 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und 1.5 g wasserfreiem Natriumacetat wurde keine Acetylierung beobachtet. Wohl aber scheidet sich das gelbe Natriumsalz der Nitromethylnorhemipinsäure ab, welches auch bei Zusatz von Wasser ungelöst blieb.

Dagegen wurde durch längeres Kochen mit Acetylchlorid Acetylierung unter gleichzeitiger Anhydridbildung erreicht.

0.35 g Nitromethylnorhemipinsäure aus Nitrohemipinsäure übergieß ich mit einem großen Überschuß Acetylchlorid und kochte am Rückflußkühler. Es tritt sehr langsam Lösung ein (innerhalb 3 Stunden), zugleich entwickelt sich Chlorwasserstoff. Nach 3½ Stunden destillierte ich das Acetylchlorid im Vakuum vollständig ab. Es blieb ein schön krystallisierter Stoff vom Schmelzpunkt 136 bis 146° zurück. Gereinigt wurde er durch Lösen in Benzol (in welchem er leicht löslich ist) und vorsichtigen Zusatz von Petroläther, so daß gerade eine kleine bleibende Trübung entsteht; alsbald scheiden sich strahlige Aggregate derber Prismen aus. Auch aus reinem Benzol läßt er sich umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt der

gereinigten Substanz liegt bei 165 bis 166°. Dieses Acetylprodukt ist in Wasser nicht löslich, wenig löslich in absolutem Äther, leichter in heißem Benzol und Acetylchlorid; besonders aus letzterem scheiden sich sehr große meßbare Krystalle ab.

Beim Kochen mit Wasser wird das Acetylprodukt sehr leicht zu Nitromethylnorhemipinsäure verseift.

Die Verbrennung stimmt auf Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid.

0.2376 g vakuumtrockene Substanz gaben 0.4087 g CO<sub>2</sub>, 0.0509 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 46.92, H 2.40%; ber. für C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N.C 46.97, H 2.51%.

#### Behandlung des Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrids mit Anilin.

0.8 g Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid löste ich in 200 cm<sup>3</sup> gewöhnlichem (wasserhaltigem) Äther auf. Lösung tritt langsam beim Kochen ein, worauf 1.0 bis 1.1 g Anilin hinzugegeben wurden. Nach 5 Minuten Kochens beginnen sich schwefelgelbe lange Nadeln auszuscheiden. Nach 2 Stunden wurde unterbrochen. Die Ausscheidung betrug 0.6 g, die bei verschiedenen Versuchen zwischen 193 bis 194° und 195 bis 196° unter starkem Aufschäumen schmolzen. Die abfiltrierte Ätherlösung, welche schon bei Zimmertemperatur wieder Nadeln ausfallen läßt, wurde weiter 3 Stunden gekocht, wobei sich wieder 0.28 g ausschieden. Die Ausscheidung der Nadeln dauert, wenn auch in geringem Maße, noch tagelang. Rasch und fast quantitativ verläuft die Einwirkung, wenn man das doppelte Gewicht des Anhydrids an Anilin nimmt.

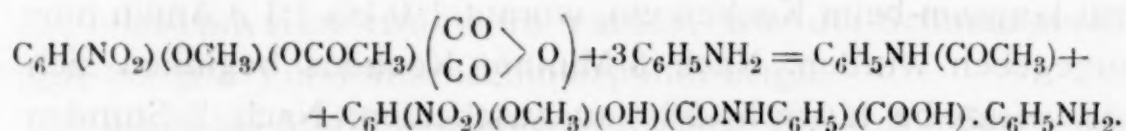
Bei Anwendung von absolutem Äther löst sich das Acetylanhydrid viel schwerer auf. Bei Zusatz von Anilin zur heißen Lösung tritt aber sofort Lösung ein. Die Ausscheidung beginnt später und erfolgt nicht in Nadeln, sondern in Flocken.

Auch in Benzol tritt die gleiche Reaktion ein. Der Niederschlag fällt sofort heraus (0.85 g aus 0.7 g Anhydrid), schmilzt aber zunächst bei 120 bis 197°, kann jedoch durch Auskochen mit Äther und nachfolgendes Umkrystallisieren auf den Schmelzpunkt 196 bis 197° gebracht werden.



Die Substanz wurde aus heißem Essigester umkrystallisiert, wobei eine kleine Menge eines auch in Benzol fast unlöslichen Stoffes vom Schmelzpunkt 205 bis 206° mit roter Eisenchloridreaktion (vielleicht Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure) ungelöst blieb. Der Schmelzpunkt des in Flocken ausfallenden Hauptproduktes wurde dadurch nicht wesentlich geändert. Trotzdem ist die Substanz ein Gemisch, und zwar der Anilinsalze einer acetylierten und nicht acetylierten Nitromethylnorhemipinanilsäure. Daß die Reaktion nicht ohne Acetyl-  
abspaltung verläuft, zeigt sich sowohl aus den Analysen als auch daraus, daß die Bildung von Acetanilid durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde.

Der Nachweis des Acetanilids wurde in der Weise geführt, daß die ätherische Lösung, aus der sich der gelbe Körper fast völlig ausgeschieden hatte, zuerst mit ammoniakhaltigem, dann mit salzsaurem Wasser geschüttelt wurde. Darauf enthielt der Äther fast reines Acetanilid. Die Ausbeute betrug bis 40% der berechneten Menge nach:



Ebenso gibt beim Arbeiten in Benzol die übrigbleibende Lösung nach dem Schütteln mit verdünnter Salzsäure fast reines Acetanilid.

Das Anilinsalz ist in kaltem Wasser, heißem Äther, Benzol, Xylol und Petroläther wenig löslich. In Methyl- und Äthylalkohol ist es ziemlich leicht löslich, aber wahrscheinlich nicht ganz ohne Zersetzung. Es krystallisiert aus Äthylalkohol in Prismen, aus Methylalkohol in viereckigen Tafeln, die frisch bei 197 bis 198° schmelzen, an der Luft sich trüben und dann einen etwas tieferen Schmelzpunkt (193 bis 194°) zeigen.

Die Lösung in Wasser gibt mit Eisenchlorid eine schwach rote Färbung, welche beim Kochen zunimmt, bei längerem Kochen einen Niederschlag, wobei ein scharfer Geruch auftritt.

Für die Analyse wurde, soweit nichts anderes angegeben ist, das in ätherischer Lösung dargestellte und aus Essigester umkrystallisierte, bei 100° getrocknete Präparat vom Schmelzpunkt 196 bis 197° verwendet. Proben, die aus Essigester unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert waren, gaben

(vielleicht infolge teilweiser Anilinabspaltung) etwas zu wenig Kohlenstoff. Der Acetylgehalt war bei einer in benzolischer Lösung hergestellten Probe besonders klein:

- I. 0.1905 g gaben 0.4167 g CO<sub>2</sub>, 0.0789 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1781 g gaben 0.3835 g CO<sub>2</sub>, 0.0706 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0.1984 g gaben 0.4300 g CO<sub>2</sub>, 0.0901 g H<sub>2</sub>O.
- IV. 0.2365 g (dieselbe Probe wie bei III.) gaben 17.5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> über KOH (1:1) bei 19° und 758 mm.
- V. 0.2444 g gaben 18.5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> über KOH (1:1) bei 18° und 750 mm.
- VI. 0.2044 g (aus Essigester unter Alkoholzusatz umkrystallisiert, vakuumtrocken) gaben 0.4366 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O.
- VII. 0.2015 g (wie bei VI. behandelt) gaben 0.4316 g CO<sub>2</sub>, 0.0902 g H<sub>2</sub>O.
- VIII. 0.2958 g (dieselbe Probe wie bei VII.) verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 4.54 cm<sup>3</sup> 0.09880-n-KOH.
- IX. 0.3019 g (Schmelzpunkt 193 bis 194°, aus Essigester unter Alkoholzusatz umkrystallisiert) verbrauchten nach Wenzel 3.61 cm<sup>3</sup> 0.09880-n-KOH.
- X. 0.3493 g (in benzolischer Lösung hergestellt, aus Essigester mit Alkoholzusatz gereinigt) verbrauchten nach Wenzel 3.08 cm<sup>3</sup> 0.09880-n-KOH.

Gef. C I. 59.65, II. 58.73, III. 59.10, VI. 58.26, VII. 58.41%; H I. 4.64, II. 4.44, III. 5.08, VI. 4.73, VII. 5.01%; N IV. 8.63, V. 8.76%; CH<sub>3</sub>CO VIII. 6.52, IX. 5.08, X. 3.75%. Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> C 59.26, H 4.50, N 9.88, CH<sub>3</sub>CO 0%; ber. für C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub> = C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>(COCH<sub>3</sub>) C 59.07, H 4.53, N 9.00, CH<sub>3</sub>CO 9.21%.

Beim Kochen mit Wasser tritt Anilingeruch auf; dabei scheidet sich in kleiner Menge ein Stoff vom Schmelzpunkt 216 bis 218° ab, der nicht weiter untersucht wurde. Die Lösung gibt beim Ansäuern und Ausäthern Nitromethylnorhemipinsäure, die durch die Eisenreaktion, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Daß hierbei auch die Anilidogruppe abgespalten wird, ist mit Rücksicht auf die leichte Verseifbarkeit der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure nicht auffallend.

#### 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure.

Aus dem vorstehend beschriebenen Anilinsalze der acetylierten und nicht acetylierten Nitromethylnorhemipinanilsäure erhält man durch Kalilauge die Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure. Beim Auflösen des Anilinsalzes in Kalilauge tritt alkalische Reaktion ein, wenn auf 1 Mol Anilinsalz mehr als 1 Mol



Kali verwendet wird. Bisweilen scheidet sich ein Salz aus, dessen wässrige Lösung beim Ansäuern 1-Anilsäure gibt. Die Hauptmenge bleibt aber in der roten alkalischen Lösung. Diese gibt an Äther Anilin ab. Wird sie hierauf (zweckmäßig nach dem Vertreiben des Äthers im Vakuum) angesäuert, so erhält man eine weiße Fällung von 1-Anilsäure, welche bei verschiedenen Versuchen Schmelzpunkte zwischen 206 und 214° (ohne erhebliches Aufschäumen) zeigte und fast acetylfrei war. Sie wurde durch Ausfällen aus Aceton mit wenig Petroläther gereinigt, wobei die Substanz gelb wird; ein tiefer schmelzender Stoff blieb in der Mutterlauge.

Die 1-Anilsäure löst sich in Aceton ziemlich reichlich, aber langsam und wird daraus durch Tetrachlorkohlenstoff allmählich als Krystallpulver gefällt. Sie ist in Essigäther und heißem Wasser schwer löslich und gibt eine rubinrote Eisenchloridreaktion. Daß die Eisenreaktion nicht etwa von beigemengter Nitromethylnorhemipinsäure herrührt, geht daraus hervor, daß sie weder durch Verreiben und Auswaschen mit Wasser noch durch neuerliches Ausfällen aus alkalischer Lösung durch Salzsäure geschwächt wird.

Hinsichtlich des Schmelzpunktes verhält sich die 1-Anilsäure ähnlich wie die 2-Anilsäure. Meist schmolz sie bei 192° unter Aufschäumen, wurde dann wieder fest und schmolz neuerdings bei 213°. Bisweilen blieb aber der untere Schmelzpunkt aus; es zeigt sich dann bei ungefähr 190° nur eine Farbveränderung. Gemische von 1- und 2-Anilsäure schmelzen bei 213 bis 214°. Es ist begreiflich, daß hier keine Schmelzpunkterniedrigung auftritt, da dieser Schmelzpunkt der des Anils ist und beide Anilsäuren dasselbe Anil geben müssen.

I. 0·1979 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·3923 g CO<sub>2</sub>, 0·0720 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·3751 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 1·25 cm<sup>3</sup> 0·09885-*n*-Kalilauge. Dieser Verbrauch liegt innerhalb der möglichen Versuchsfehler.

Gef. C 54·05, H 4·07, CH<sub>3</sub>CO 1·42%; ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> C 54·20, H 3·64, CH<sub>3</sub>CO 0%.

Die 1-Anilsäure unterscheidet sich von der 2-Anilsäure durch die Eisenreaktion, durch den nur schwach sauren



Charakter des phenolischen Hydroxyls und durch die Bildung eines schwer löslichen Ammonsalzes. Bei der Darstellung des Ammonsalzes der 2-Anilsäure waren zur Neutralisierung eines Mols der Säure 2 Mol Ammoniak erforderlich; das Auftreten eines schwer löslichen Ammonsalzes wurde nicht beobachtet; die erhaltene Lösung gab mit Silbernitrat ein Disilbersalz. Die 1-Anilsäure verhält sich dagegen in der Regel wie eine einbasische Säure; ihr Anilinsalz braucht nur 1 Mol Kali zur Neutralisation und die Säure gibt ein schwer lösliches Monoammoniumsalz. Indes konnte auch ein Disilbersalz erhalten werden.

Ammoniumsalz. 0.55 g 1-Anilsäure wurden in Wasser verteilt und bis zur bleibend alkalischen Reaktion mit Ammoniak versetzt. Es geht nur wenig in Lösung. Ungelöst bleibt das gelbe Monoammoniumsalz (0.45 g). Es ist krystallwasserfrei, schmilzt bei 229 bis 230° unter Ammoniakentwicklung (nachgewiesen durch Bläuung von Lackmuspapier), löst sich in viel heißen Wassers auf und fällt daraus als Pulver unverändert aus. In einem großen Überschuß von Ammoniak ist es löslich.

0.2761 g gaben bei 15° und 746 mm 27.5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> über KHO 1 : 1.

N gef. 11.59%, ber. für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> 12.03%.

Dasselbe Ammonsalz entstand, als 1 Mol Säure mit genau 1 Mol Ammoniak (in Wasser gelöst) verrieben wurde.

Monosilbersalz. Die Lösung des Ammonsalzes in siedendem Wasser gibt mit Silbernitrat einen gelben pulverigen Niederschlag, der etwas mehr Silber enthielt, als dem Monosilbersalz entspricht. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

I. 0.2195 g gaben 0.0605 g Ag.

II. 0.1828 g (dargestellt aus mit Wasser umkrystallisiertem Ammonsalz) gaben 0.0488 g Ag.

III. 0.2173 g (dargestellt aus einem mit der theoretischen Ammonmenge dargestellten Ammonsalz) gaben 0.0602 g Ag.

Ag gef. I. 27.6, II. 26.7, III. 27.7%; ber. für C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Ag 24.6%.

Disilbersalz. Die Lösung von 1 Mol 1-Anilsäure in 0.1-n-Kalilauge (enthaltend 2 Mole KOH) wurde auf 70°

erwärmt, mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt und das Erwärmen auf 70° noch zwei Stunden fortgesetzt, um bessere Filtrierbarkeit zu erzielen. Das Disilbersalz ist orangerot.

0·2256 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·0921 g Ag.

Ag gef. 40·8; ber. für  $C_{15}H_{10}O_7N_2Ag_2$  39·5%.

#### 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester.

1·5 g des Monosilbersalzes der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure wurden 20 Tage mit Jodmethyl stehen gelassen, das Jodmethyl verjagt und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Die benzolische Lösung gab bei der gebrochenen Fällung mit Petroläther zuerst geringe Mengen schwer krystallisierender Öle. Nur die letzte Fraktion wurde gleich fest (Schmelzpunkt 90 bis 175°). Das in Benzol Unlösliche konnte durch Auskochen mit Methylalkohol vollständig von organischen Substanzen befreit werden. Der Methylalkohol nahm einen weißen krystallisierenden Stoff auf, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel bei 192 bis 193° unter starkem Aufschäumen schmolz. Ausbeute an reinem Stoff 0·5 g. Er ist in heißem Methylalkohol leicht, in kaltem viel weniger löslich, färbt sich an der Luft gelb und gibt mit der 1-Anilsäure eine Schmelzpunktserniedrigung von ungefähr 20°. Beim Schütteln mit einer verdünnten Eisenchloridlösung tritt keine Färbung auf, beim Kochen damit Braunfärbung. In Ammoniak löst sich der Stoff langsam auf, schneller in Kalilauge. Beim Kochen mit Xylol wurde ein nicht leicht zu reinigendes Produkt erhalten.

0·2081 g (vakuumtrocken) gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2385 g AgJ. Die nachfolgende Methylimidbestimmung gab einen unerheblichen, erst beim Verdünnen auftretenden Niederschlag.

$OCH_3$  gef. 18·00%; ber. für  $C_{16}H_{14}O_7N_2 = C_{14}H_8O_5N_2(OCH_3)_2$  17·93%.

Die große Schwerlöslichkeit in Benzol legte den Gedanken nahe, daß nicht Methylierung am Carboxyl, sondern am phenolischen Hydroxyl eingetreten sei; doch sprach dagegen die langsame Auflösung in Ammoniak. Die Natur des Stoffes als Ester konnte, wie im folgenden erwähnt wird, dadurch nachgewiesen werden, daß er beim Erhitzen in Nitromethylnorhemipinanil übergeht.

**6-Nitrohemipin-1-anilsäuremethylester.**

Beim Eintragen des Disilbersalzes der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure in Jodmethyl tritt Erwärmung bis zum Sieden ein. Nach 14-tägigem Stehen wurde das Jodmethyl vertrieben. Durch Auskochen des Rückstandes mit Benzol erhält man in sehr guter Ausbeute den Nitrohemipin-1-anilsäureester. Er schmilzt bei  $170^{\circ}$  unter Aufschäumen, ist in kaltem Benzol mäßig, in heißem leicht löslich und krystallisiert daraus in kugeligen Krystallaggregaten. Durch Petroläther wird er aus der benzolischen Lösung zuerst als Öl gefällt, welches langsam erstarrt. Mit dem bei  $148$  bis  $149^{\circ}$  schmelzenden Nitrohemipin-2-anilsäuremethylester aus Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure gibt er eine tiefe Schmelzpunktserniedrigung.

I.  $0.1872\text{ g}$  (bei  $100^{\circ}$  getrocknet) gaben  $0.3909\text{ g CO}_2$ ,  $0.0783\text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0.1729\text{ g}$  gaben nach Zeisel  $0.3262\text{ g AgJ}$ .

Gef. C  $56.96$ , H  $4.68$ ,  $\text{OCH}_3$   $24.93\%$ ; ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2(\text{OCH}_3)_3$  C  $56.63$ , H  $4.48$ ,  $\text{OCH}_3$   $25.84\%$ .

**6-Nitromethylnorhemipinanil.****1. Bildung aus Nitromethylnorhemipin 2-anilsäure.**

Nach dem Verhalten der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure ist anzunehmen, daß sie beim Schmelzen in das Anil übergeht. Indes gelang seine präparative Darstellung durch halbstündiges Erhitzen von  $0.5\text{ g}$  Substanz auf den Schmelzpunkt in einer Kohlendioxydatmosphäre im Vakuum nicht gut, da starke Verkohlung eintrat.

Glatt geht die Wasserabspaltung beim Kochen mit Xylol.

$0.4\text{ g}$  2-Anilsäure wurden 19 Stunden mit  $70\text{ cm}^3$  Xylol am Rückflußkühler gekocht. Es tritt sehr langsam Lösung ein, schließlich waren noch  $0.1\text{ g}$  eines braunen Pulvers vom Schmelzpunkt  $211^{\circ}$  ungelöst geblieben. Nach dem Abfiltrieren scheiden sich beim Erkalten körnige Krystalle vom Schmelzpunkt  $214$  bis  $215^{\circ}$  ab. Durch Petrolätherfällung erhielt ich noch weitere Substanz vom Schmelzpunkt  $213$  bis  $214^{\circ}$  (zusammen  $0.3\text{ g}$ ). Dieser Stoff ist im Gegensatz zur angewendeten Säure in Benzol leicht löslich, durch Petroläther wird er wieder ausgefällt.



Diese Reinigung führte zum konstanten Schmelzpunkt 214 bis 215°, die Schmelze ist dunkel. Der etwas bräunlich gefärbte Stoff löst sich in heißem Wasser auf, scheidet sich beim Erkalten wieder aus und gibt in wässriger Lösung keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. Mit der Anilsäure gibt er keine deutliche Schmelzpunktserniedrigung.

0.1754 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.3706 g  $\text{CO}_2$ , 0.0510 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Gef. C 57.62, H 3.25%; ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$  C 57.32, H 3.21%.

## 2. Bildung aus dem Anilinsalz der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure.

Wird das Anilinsalz vom Schmelzpunkt 197° sieben Stunden mit Xylol gekocht, so geht es in Lösung. Nach dem Erkalten scheidet sich nur wenig unverändertes Anilinsalz ab. Beim Abdampfen des Xylols bleibt ein in Benzol leicht und fast völlig löslicher, gut krystallisierter Stoff zurück. Durch Fällern aus Benzol mit Petroläther wurden fast weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 214° erhalten, die durch den Mischschmelzpunkt als Nitromethylnorhemipinanil erkannt wurden. Das Produkt muß acetylfrei sein, da das acetylierte und nicht acetylierte Anil eine starke Schmelzpunktserniedrigung geben. Daraus folgt, daß das im Anilinsalz enthaltene Acetyl bei der Anilbildung durch das freiwerdende Anilin abgespalten worden sein muß.

## 3. Bildung aus Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester.

Der Ester wurde eine halbe Stunde im Ölbad auf 198° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Benzol ausgekocht; beim Erkalten schied sich zuerst eine Fraktion aus, die unscharf bei 200° schmolz. Aus dem Filtrat wurde durch Petroläther das Anil vom Schmelzpunkt 213° ausgefällt; vor dem Schmelzen färbte es sich etwas dunkel. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus der 2-Anilsäure gewonnenen Anil gab keine Erniedrigung. Daß bei dem Versuch eine Methylgruppe abgespalten wurde, ergab sich auch aus der Methoxylbestimmung.

0.1793 g gaben nach Zeisel 0.1259 g AgJ.  
 $\text{OCH}_3$  gef. 9.28%; ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2(\text{OCH}_3)$  9.88%.

#### 4. Bildung aus Nitromethylnorhemipinsäure.

Das Nitromethylnorhemipinanil entsteht vielleicht auch durch anderthalbstündiges Kochen der Nitromethylnorhemipinsäure mit Anilin. Es wurde in guter Ausbeute ein in Ammoniak größtenteils unlösliches Produkt erhalten, welches aber nicht leicht gereinigt werden konnte.

#### Acetylnitromethylnorhemipinanil.

##### 1. Bildung aus Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure.

Um in der Anilsäure das freie Hydroxyl nachzuweisen, wurde sie mit Essigsäureanhydrid behandelt. Es entstanden Nitromethylnorhemipinsäure und das acetylierte Anil.

Es wurde 1 g Anilsäure mit zirka 25 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid übergossen; Lösung trat erst beim Zusatz von zwei Tropfen Schwefelsäure ein. Hierauf wurde vier Stunden am kochenden Wasserbad erwärmt, nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ein Teil des Essigsäureanhydrids im Vakuum abdestilliert und dann in Wasser gegossen. Nach längerer Zeit schieden sich große Blättchen (Schmelzpunkt 156 bis 168°, 0.25 g) ab. Dieselben sind in Benzol leicht löslich und werden aus dieser Lösung durch Petroläther als Krystallmehl, bei Zusatz von weniger Petroläther (bis zur ersten bleibenden Trübung) in aus Blättchen bestehenden Drusen rein weiß ausgefällt. Durch oftmaliges Reinigen auf diese Art erhält man den Schmelzpunkt 210 bis 212°. Bei einem auf anderem Wege (durch Acetylierung des Nitromethylnorhemipinanils) erhaltenen Präparat war der Schmelzpunkt etwas höher (212 bis 213°).

Die Analyse stimmt auf Acetylnitromethylnorhemipinanil.

0.1719 g vakuumtrockener Substanz gaben 0.3617 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> C 57.29, H 3.40%; gef. C 57.38, H 3.48%.

Mit Eisenchlorid gibt das acetylierte Anil in der Kälte keine Färbung; beim Kochen tritt Rotfärbung auf.

Die bei der Acetylierung der Nitromethylnorhemipinanilsäure übrig gebliebene essigsäure Lösung wurde ausgeäthert.



Der Äther gibt nach dem Abdunsten neben einem Öl große weiße Krystalle (0.3 g), welche durch rasches Übergießen mit Essigäther von dem Öl getrennt wurden. Auch die ziemlich stark verdünnte Lösung des Öls in Essigäther gibt mit Petroläther noch 0.12 g derselben Krystalle. Durch wiederholtes Fällern aus Essigäther mit Petroläther konnte der Schmelzpunkt auf 200° (starkes Aufschäumen) gebracht werden.

Der Stoff ist eine starke Säure. Das geht daraus hervor, daß beim Versuch, ihn aus den wässerigen Mutterlaugen mit Chlornatrium auszusalzen, sein Natriumsalz ausfällt. Er unterscheidet sich in bezug auf Löslichkeit, die rote Eisenreaktion sowie das Verhalten des Kalium- und Bariumsalzes nicht von der Nitromethylnorhemipinsäure, welche aus Nitrohemipinsäure erhalten worden war. Er gibt auch mit letzterer keine Schmelzpunktserniedrigung und ist daher mit ihr identisch. Auch die Analyse zeigte, daß Nitromethylnorhemipinsäure vorlag.

0.2463 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0.3812 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 42.21, H 2.82%; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N C 42.02, H 2.75%.

Das Silbersalz der Säure gab mit Jodmethyl einen Ester vom Schmelzpunkt 145 bis 146°, der mit dem im vorhergehenden beschriebenen Nitromethylnorhemipinsäuredimethylester durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Daß bei der Acetylierung der Anilsäure Nitromethylnorhemipinsäure und nicht ihr Acetylalkömmeling entstand, ist mit Rücksicht auf die schon erwähnte Widerstandsfähigkeit der Säure gegen Acetylierung nicht befremdend.

## 2. Bildung aus Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure.

Die Acetylierung der 1-Anilsäure verläuft ebenso wie die der 2-Anilsäure. 0.9 g 1-Anilsäure wurden mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen Schwefelsäure in Lösung gebracht, 2 Stunden gekocht, 20 Stunden stehen gelassen, dann in Wasser gegossen. Es schieden sich 0.35 g eines gelben pulverigen Stoffes vom Schmelzpunkt 175 bis 180° (ohne Aufschäumen) ab. Aus der Mutterlauge wurde durch Ausäthern und Fällung aus Essigäther mit Petroläther Nitromethylnorhemipinsäure erhalten, die durch den



Schmelzpunkt (203° unter Aufschäumen), Mischschmelzpunkt, die Eisenreaktion und Bariumchloridfällung identifiziert wurde.

Die bei 175 bis 180° schmelzende Ausscheidung war in Benzol leicht löslich und wurde durch wiederholtes Fällern aus Benzol mit Petroläther auf den Schmelzpunkt 205 bis 207° gebracht. Sie erwies sich als Acetylnitromethylnorhemipinanil. Mit einer Probe anderer Herkunft gab sie keine Schmelzpunkts-erniedrigung, dagegen mit Nitromethylnorhemipinanil den Mischschmelzpunkt 165 bis 188°.

0.1744 g (vakuumtrocken) gaben 0.3648 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O.

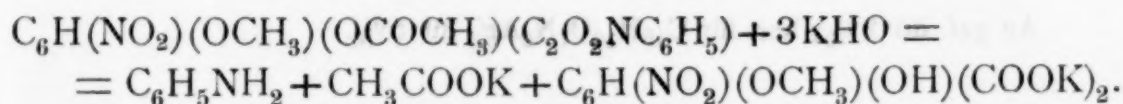
Gef. C 57.06, H 3.50%; ber. für C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> C 57.29, H 3.40%.

### 3. Bildung aus Nitromethylnorhemipinanil.

Nitromethylnorhemipinanil (aus 2-Anilsäure) wurde in einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure gelöst und nach zwei Stunden in Wasser gegossen. Das sich sofort abscheidende Acetylprodukt wurde durch Lösen in Benzol und Petrolätherfällung gereinigt. Schmelzpunkt 212 bis 213°, Mischschmelzpunkt mit dem nicht acetylierten Anil 175 bis 185°, dagegen mit dem durch Acetylierung der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure erhaltenen Stoff vom Schmelzpunkt 210 bis 212°.

### Verseifung des Acetylnitromethylnorhemipinanils.

Die Verseifung des acetylierten Anils durch wässrige Kalilauge bei Zimmertemperatur im Verhältnis 1 Mol : 1 Mol scheint zu einem erheblichen Teile zu Nitromethylnorhemipinsäure zu führen nach der Gleichung



Dies hängt wohl mit der Unlöslichkeit des acetylierten Anils zusammen.<sup>1</sup> Dementsprechend bleiben bei der Einwirkung eines Mols Kali auf ein Mol Anil<sup>2</sup> über 60% des letzteren

<sup>1</sup> Vgl. Wegscheider, Mon. f. Chem., 29, 130 (1908).

<sup>2</sup> Es wurden Präparate aus 1- und 2-Nitromethylnorhemipinanilsäure verwendet.

ungelöst und, wie die Mischschmelzpunkte ergaben, unverändert. Nach zweitägigem Stehen war die Reaktion noch schwach alkalisch, nach fünf Tagen neutral. Die erhaltenen Lösungen gaben beim Ansäuern Niederschläge (20% des angewendeten Anilgewichts), die wahrscheinlich Nitromethylnorhemipinin-2-anilsäure enthielten. Durch Ausäthern konnte Nitromethylnorhemipinsäure gewonnen werden, die durch Fällung aus Aceton mit Petroläther auf den Schmelzpunkt 196° (unter Aufschäumen) gebracht wurde und mit der Nitromethylnorhemipinsäure von der Acetylierung der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Auch wenn Kalilauge auf das acetylierte Anil bei 100° im Verhältnis 1 Mol:1 Mol einwirkt, bleibt mehr als die Hälfte des Anils unangegriffen.

Anwendung von 2 Mol Kali auf 1 Mol acetyliertes Anil begünstigt dagegen die Bildung der Anilsäure. Es wurden 1.42 g acetyliertes Anil (aus 1-Anilsäure) mit der nach obigem Verhältnis berechneten Menge Kalilauge zuerst bei Zimmertemperatur geschüttelt, schließlich auf 60° erwärmt. 0.26 g blieben ungelöst (Schmelzpunkt 203°). Ansäuern fällte 0.98 g, die durch Fällung aus Aceton mit Petroläther auf den Schmelzpunkt 210 bis 211° gebracht wurden. Die Substanz war in Ammoniak leicht löslich und erwies sich als Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure. Sie gab mit dieser Säure keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Lösung des Ammonsalzes gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich als das Disilbersalz der 2-Anilsäure erwies.

0.2089 g gaben 0.0819 g Ag.

Ag gef. 39.2%; ber. für  $C_{15}H_{10}O_7N_2Ag_2$  39.5%.

Aus dem Silbersalz wurde mit Jodmethyl ein Stoff vom Schmelzpunkt 145 bis 146° erhalten, der mit dem Nitrohemipin-anilsäuremethylester aus Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Die Übereinstimmung der Ester läßt es als zweifellos erscheinen, daß durch die Verseifung des acetylierten Anils die 2-Anilsäure entsteht. Der so erhaltene Stoff gibt aber mit

Eisenchlorid nur eine kaum merkliche Bräunung, während die aus Nitrohemipinsäure und Anilin erhaltene Probe eine deutliche Färbung gab. Es muß daher angenommen werden, daß letztere noch eine Verunreinigung enthielt, welche die Eisenreaktion verursachte.

Die Überführung der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure in die 2-Anilsäure über das acetylierte Anil kann als Darstellungsmethode für letztere in Betracht kommen.

---

Die Versuche über Einwirkung von Anilin auf methoxylierte aromatische Verbindungen werden fortgesetzt.



Eisenchlorid nur eine kaum merkbare Bräunung, während die aus Niphenylamin und Anilin erhaltene Probe eine deutliche Färbung gab. Es muß daher angenommen werden, daß letztere noch eine Verunreinigung enthält, welche die Eisenreaktion verursacht.

Die Überführung der Niphenylamin-1-Anilinderivate in die 2-Anilinderivate über das acetylierte Anil kann als Darstellungsmethode für letztere in Betracht kommen.

Die Versuche über Einwirkung von Anilin auf methoxy- und acetoxyaromatische Verbindungen werden fortgesetzt.

# Studien zur Pinakolinumlagerung

(I. Mitteilung)

von

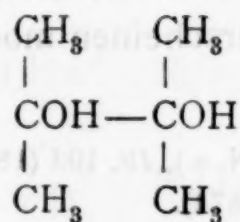
Dr. J. Lindner.

Aus dem chemischen Institut der Universität Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1911.)

Die eigenartige Umwandlung von Pinakon in Pinakolin unter der Wirkung verdünnter Säuren war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, trotzdem ist es aber noch nicht gelungen, den Verlauf dieser Reaktion in befriedigender Weise zu erklären. Herr Prof. Pomeranz hatte die Güte, mich auf diese interessante Frage aufmerksam zu machen, und auf seine Veranlassung versuchte ich, auf experimentellem Wege den Beweis zu erbringen, daß die »Pinakolinumlagerung« durch intermediäre Bildung eines Trimethylenringes zustande komme.

Man nimmt heute wohl allgemein für das gewöhnliche Pinakon die symmetrische Formel

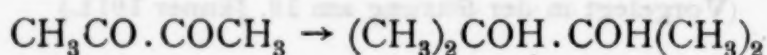


und für das daraus entstehende Pinakolin die unsymmetrische Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{C}—\text{CO}—\text{CH}_3$  an, wonach die Pinakolinbildung mit einer Umlagerung des Kohlenstoffskeletts verbunden ist. Zu dieser Auffassung zwingen die Ergebnisse der zahlreichen Untersuchungen über die Konstitution der beiden Verbindungen.

Friedel und Silva<sup>1</sup> schrieben dem Pinakolin seiner Bildung aus Pinakon zufolge die symmetrische Formel des Tetramethyläthylenoxydes  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$  zu. Butlerow<sup>2</sup> stellte

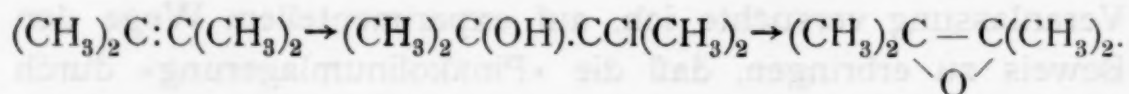
das Pinakolin als erster synthetisch aus Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl dar. Er identifizierte es dadurch als Tertiärbutylmethylketon und zog nun in Erwägung, ob dem Pinakon nicht die Formel des zweiwertigen Alkohols  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_3$  zukomme.

Dies wurde unter anderen durch Pawlow<sup>3</sup> widerlegt, der aus Tetramethyläthylen durch Einführung von zwei Hydroxylgruppen Pinakon erhielt, entsprechend der symmetrischen Strukturformel. Desgleichen stellte Zelinsky<sup>4</sup> das Pinakon durch Behandeln von Diacetyl mit Magnesiummethyljodid her



und zeigte, daß es bei der Oxydation Aceton liefert, aber keine Trimethylelessigsäure. Dagegen wurde bei der Oxydation von Pinakolin von Butlerow<sup>5</sup> Trimethylelessigsäure, von Glücksmann<sup>6</sup> Trimethylbrenztraubensäure erhalten.

Eltekow<sup>7</sup> stellte endlich aus Tetramethyläthylen im Wege des Pinakonmonochlorhydrins das Tetramethyläthylenoxyd her:



Dieser Körper war mit Pinakolin nicht identisch; er ging unter direkter Wasseranlagerung in Pinakon über, womit die Ansicht Friedel's und Silva's über die Konstitution des Pinakolins als endgültig widerlegt erscheinen mochte. Gleichwohl machte

<sup>1</sup> U. a. Bull. d. l. s. ch. (N. s.), 19, 193 (1873).

<sup>2</sup> Lieb. Ann., 174, 125 (1874).

<sup>3</sup> Lieb. Ann., 196, 126 (1879).

<sup>4</sup> Berl. Ber., 35, 2138 (1902).

<sup>5</sup> L. c.

<sup>6</sup> Monatshefte für Chemie, 10, 770 (1889); ferner Pomeranz, Monatshefte für Chemie, 18, 575 (1897), und Schindler, Monatshefte für Chemie, 13, 647 (1892).

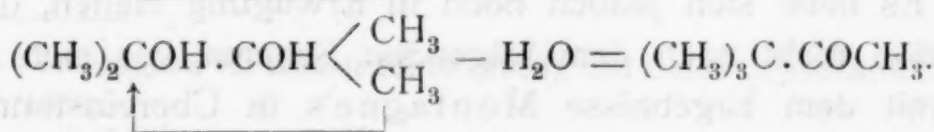
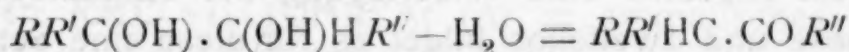
<sup>7</sup> Berl. Ber., 16, 399 (1883).



Delacre<sup>1</sup> noch einen Versuch, die Äthylenoxydformel für das Pinakolin aufrecht zu erhalten, und kam schließlich zur Ansicht, daß man dem Verhalten des Pinakolins nur durch die Annahme von Tautomerie Rechnung tragen könne; es sollte ein Gleichgewicht zwischen den beiden Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COCH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$  vorhanden sein, nur dadurch lasse

sich die Rückumwandlung von Pinakolin- in Pinakonderivate erklären. Unter den Reaktionsprodukten von Pinakolin und Phosphorpentachlorid trete Tetramethyläthylenchlorid auf, Pinakolinalkohol gibt bei der Wasserabspaltung Tetramethyläthylen,<sup>2</sup> bei der Oxydation des Pinakolins erhalte man nur 50 bis 60% der berechneten Menge Trimethylelessigsäure, daneben aber Aceton. Ferner erhielt Couturier<sup>3</sup> bei der Einwirkung von wasserfreiem Ätzkali auf das Bromid des Pinakolinalkohols ebenfalls Tetramethyläthylen. Das vermeintliche Tetramethyläthylenoxyd Eltekow's sollte nach Delacre die Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_2\text{COH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  haben. Dieser Erklärungsversuch Delacre's muß aber schon an dem einzigen Umstande scheitern, daß die Verbindung Elektow's — im Gegensatz zu Pinakolin — unter heftiger Reaktion Wasser addiert, was entschieden für die Oxydformel spricht.

Bei der Pinakolinbildung muß also eine Methylgruppe von dem einen tertiären Kohlenstoffatom zum anderen verschoben worden, eine Erscheinung, die nach Lieben<sup>4</sup> mit dem Übergang von 1·2 Glykolen in Aldehyde oder Ketone anstatt in die entsprechenden Vinylalkoholderivate in Parallele zu stellen ist.



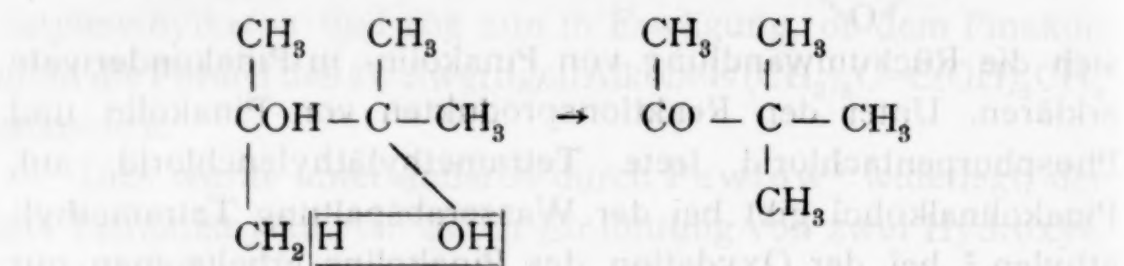
<sup>1</sup> Compt. r., 122, 1202 (1896), und 133, 738 (1901).

<sup>2</sup> Delacre, Compt. r., 123, 245 (1896), desgleichen Zelinsky und Zelikow, Berl. Ber., 34, 3249 (1901).

<sup>3</sup> Ann. d. ch. et ph. (6), 26, 433 (1892).

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 64 (1902).

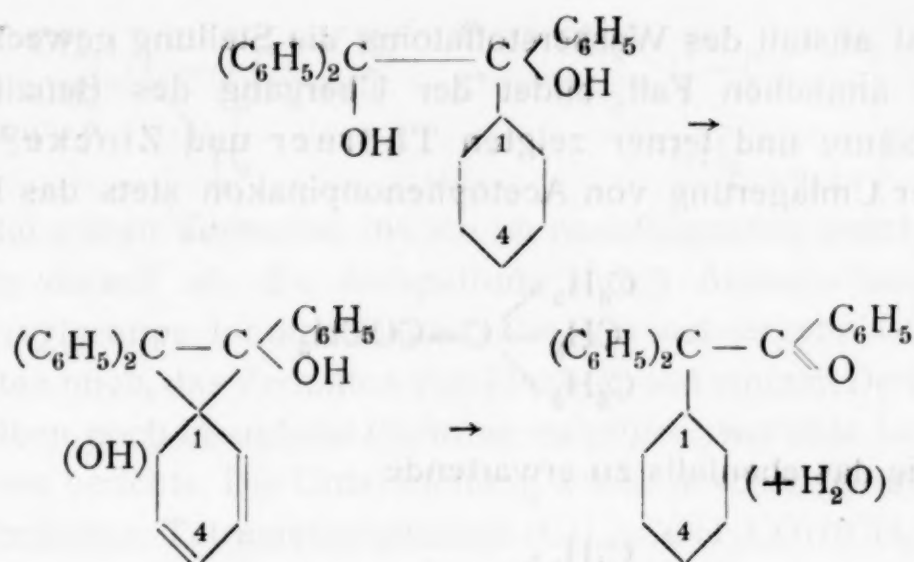
Erlenmeyer<sup>1</sup> stellte zur Erklärung dieser auffälligen Umlagerung die Hypothese auf, daß zuerst durch Wasseraustritt eine Bindung zwischen einem tertiären Kohlenstoffatom und einem  $\beta$ -Kohlenstoffatom zustande komme; der so entstandene Trimethylenring öffne sich dann beim zweiten tertiären Kohlenstoffatom.



Diese Hypothese fand auch Anwendung zur Erklärung der analogen Umlagerung von Benzpinakon in Benzpinakolin. Es war hier anzunehmen, daß sich eine Phenylgruppe infolge der Wasserabspaltung mit dem Ortho- (eventuell Meta- oder Para-) Kohlenstoffatom an das entferntere Glykolkohlenstoffatom anlagere. Wäre dies der Fall, so müßte in der umgelagerten Phenylgruppe ein Substituent, der sich ursprünglich z. B. in der Parastellung befand, in der Ortho- oder Meta-stellung zum quaternären Kohlenstoff sein. Von dieser Anschauung ausgehend versuchte Montagne<sup>2</sup> die Richtigkeit der Erlenmeyer'schen Hypothese zu erproben. Er wandelte 4, 4', 4'', 4'''-Tetrachlorbenzpinakon in das Pinakolin um und fand, daß bei der Umlagerung alle vier Chloratome in der Parastellung verblieben, die umgelagerte Phenylgruppe war also mit demselben Kohlenstoffatom des Benzolringes an den Pinakolin- und den Pinakonrest gebunden. Montagne erblickt in diesem Ergebnis eine Widerlegung der Erlenmeyer'schen Hypothese und zweifellos bildet es für diese eine Schwierigkeit. Es ließe sich jedoch noch in Erwägung ziehen, ob die Reaktion nicht nach dem folgenden Schema vor sich geht, das mit dem Ergebnisse Montagne's in Übereinstimmung stünde.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 14, 322 (1881).

<sup>2</sup> Rec. trav. ch. d. P. B., 21, 6, und 21, 30 (1902); 24, 105 (1905). — Zentralbl. 1902, I, 1012 und 1014; 1905, I, 1324.



Die Erlenmeyer'sche Hypothese stößt aber noch auf andere Schwierigkeiten, wie besonders Lieben<sup>1</sup> betont. Lieben veranlaßte die Untersuchung der Pinakolinbildung an verschiedenen Pinakonen, deren Methylgruppe ganz oder zum Teil durch andere Alkyle ersetzt waren. Aus diesen Arbeiten<sup>2</sup> geht hervor, daß bei rein aliphatischen Pinakonen stets eine Methylgruppe und nie ein anderes Alkyl verschoben wird, bei Abwesenheit von Methylgruppen erfolgt überhaupt keine Umlagerung. Erlenmeyer's Hypothese vermag keine Erklärung dafür zu geben, weshalb höhere Alkyle als Methyl zur Umlagerung nicht befähigt sind.

In auffälligem Gegensatz zum Verhalten der Alkyle steht die Beweglichkeit der aromatischen Reste. Während Glykole  $RR'\text{COH}.\text{C}(\text{OH})\text{H}'(\text{CH}_3)$  bei Wasserabspaltung nach der bekannten Erlenmeyer'schen Regel<sup>3</sup> Ketone ergeben, wobei man nach Analogie mit der Pinakolinbildung eine Verschiebung von  $\text{H}'$  annehmen muß, erhält man nach Tiffeneau<sup>4</sup> aus Glykolen  $RR'\text{COH}.\text{C}(\text{OH})\text{H}'\text{Ar}$  ( $\text{Ar} = \text{aromatisches Radikal}$ ) einen Aldehyd  $RR'\text{ArC}.\text{COH}'$ . Es hat hier also ein aromatisches

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 26, 35 (1906), und Zeisel, Festschrift Lieben, p. 67 (1906).

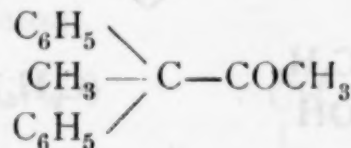
<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie: Herschmann, 14, 233 (1893); Stern, 26, 1559 (1905); Goldberger und Tandler, 26, 1473 (1905); Braun und Kittel, 27, 803 (1906); Samec 28, 739 (1907); Zumpfe, 25, 124; S. Kohn, 26, 111.

<sup>3</sup> Vergl. p. 405 dieser Abhandlung.

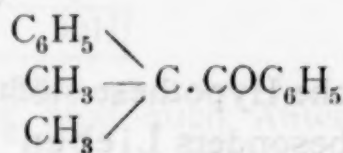
<sup>4</sup> Ann. de ch. et ph. (8), 10, 322 (1907).



Radikal anstatt des Wasserstoffatoms die Stellung gewechselt. Einen ähnlichen Fall bildet der Übergang des Benzils in Benzilsäure und ferner zeigten Thörner und Zincke,<sup>1</sup> daß bei der Umlagerung von Acetophenonpinakon stets das Pinakolin



und nie das ebenfalls zu erwartende

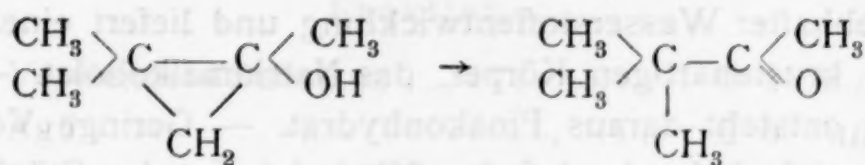


entsteht.

Es ist nach den bisherigen Versuchsergebnissen kaum möglich, eine sicher begründete theoretische Erklärung für die leichte Beweglichkeit der aromatischen Radikale zu geben. Faßt man jedoch die Eigenschaften eines aliphatischen und andererseits die eines aromatischen Radikals ins Auge, so wird es nicht zu gewagt erscheinen, den Grund für die leichtere Beweglichkeit des letzteren gerade in seiner Anlagerungsfähigkeit zu suchen, die durch die verfügbaren zentrisch gebundenen Valenzen des Benzolringes gegeben ist. Diese Auffassung liegt auch dem oben gegebenen Schema für die Umlagerung des Benzpinakons zugrunde; es würde darnach die Pinakolinumlagerung doch durch intermediäre Bildung eines Trimethylenringes zustande kommen, obgleich das von Lieben hervorgehobene abweichende Verhalten höherer aliphatischer Pinakone darin keine Erklärung findet. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß bei Häufung größerer Atomgruppen die Reaktion sterisch gehindert ist.

Die Richtigkeit der Erlenmeyer'schen Hypothese wäre offenbar erwiesen, wenn es gelänge, das angenommene Zwischenprodukt, den Trimethylenring, zu fassen. Die Aufspaltung des Ringes muß sich unter Umwandlung der tertiären Alkoholgruppe in eine Ketogruppe vollziehen

<sup>1</sup> Berl. Ber., 11, 1988 (1878).



und die ersten Versuche, die ich im nachfolgenden beschreibe, zielten darauf ab, die Aufspaltung durch Ausschaltung der Hydroxylgruppe hintanzuhalten. Die Versuchsergebnisse veranlaßten mich, das Verhalten von Pinakon und einigen Derivaten desselben noch in anderer Richtung zu prüfen, worüber ich zum Schlusse berichte. Die Untersuchung wurde durchwegs mit dem gewöhnlichen Tetramethylpinakon  $(\text{CH}_3)_2\text{COH} \cdot \text{COH}(\text{CH}_3)_2$  als Ausgangsmaterial vorgenommen.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung der Methyläther des Pinakons.

Die beiden Methyläther des Pinakons wurden dargestellt, weil der davon abgeleitete Trimethylenring an Stelle des Hydroxyls eine Methoxylgruppe enthalten würde, wodurch möglicherweise die Aufspaltung des Ringes verhütet werden konnte. In der Literatur finden sich keine Angaben über Pinakonäther. Die Versuche von Thörner und Zincke,<sup>1</sup> einen Äther zu gewinnen, waren resultatlos. Desgleichen gibt Couturier<sup>2</sup> an, daß es ihm nicht gelungen sei, einen Pinakonäther zu erhalten, Jodalkyl wirke auf die Natriumverbindung des Pinakons nicht ein. Die nachfolgende Darstellungsmethode<sup>3</sup> liefert jedoch die gewünschten Körper in befriedigender Ausbeute.

118 g Pinakon (1 Mol) wurde in kleinen Stücken in einen geräumigen Kolben gebracht, dazu wurden 23 g metallisches Natrium gegeben (in Drahtform) und gut durcheinander geschüttelt. Der Kolben wurde darauf mit einer Steigröhre versehen und mäßig erwärmt. Sobald das Pinakon zu schmelzen beginnt, kann das Ölbad entfernt werden, die Reaktion verläuft

<sup>1</sup> Berl. Ber., 13, 641 (1880).

<sup>2</sup> L. c., p. 459.

<sup>3</sup> Pomeranz hatte so den Äthyläther des Pinakons erhalten. Siedepunkt 158 bis 159° (Privatmitteilung).



unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und liefert einen rein weißen, krustenartigen Körper, das Natriumalkoholat. — Mit Wasser entsteht daraus Pinakonhydrat. — Geringe Verluste ergeben sich dadurch, daß das Alkoholat einzelne Stücke von zusammengeschmolzenem Natriumdraht einschließt und der Reaktion entzieht. Es wurde versucht, durch Erwärmen bis zum Siedepunkt des Pinakons dieses mit dem Natrium in Berührung zu bringen, doch beginnt das Alkoholat beim Erwärmen eine braune Farbe anzunehmen, weshalb davon abgegangen wurde.

Der Kolben wurde nun mit einem langen Rückflußkühler verbunden und hierauf der Inhalt mehrere Tage mit Methyljodid bis zum schwachen Sieden im Ölbade erwärmt. Da Verluste an Methyljodid wegen der leichten Flüchtigkeit unvermeidlich sind, wurde davon eine größere Menge zugesetzt, als dem vorhandenen Natrium entspricht, und zwar wurde es in mehreren Partien stets zugefügt, wenn das Abtropfen von Flüssigkeit aus dem Kühler aufgehört hatte. Von 190 g Methyljodid wurde eine geringe Menge zurückgewonnen, die berechnete Menge betrüge 142 g. Selbstverständlich wurde das Reaktionsgemisch von der Herstellung des Alkoholates an vor Feuchtigkeit geschützt. Der Kolbeninhalt bestand zum Schluß aus einem ungelösten Salz (Natriumjodid) und einer Flüssigkeit, die abdestilliert wurde. Es gingen davon im ganzen 136 g über. Diese Flüssigkeit wurde durch zehnmalige fraktionierte Destillation in mehrere Teile zerlegt und es wurden, abgesehen von einer geringen Menge Jodmethyl, folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion *a* 25.5 g mit dem Siedepunkt 143 bis 146°.

» *b* 26.5 g » » » 146 bis 147.5°.

» *c* 22 g » » » 147.5 bis 150.5°.

» *d* 11 g » » » 150.5 bis 170°.

In den Fraktionen *a*, *b* und *c* mußte der gesuchte Monomethyläther mit Dimethyläther und Pinakon verunreinigt enthalten sein, die vollständige Trennung durch fraktionierte Destillation war nicht möglich. Es wurde nun in allen drei Fraktionen der Methoxylgehalt nach Zeisel bestimmt; das Ergebnis war:



Fraktion *a*.

Verwendete Substanz .....	0·1570 g.
AgJ .....	0·3326 g.
Prozentgehalt an $-\text{OCH}_3$ .....	27·97.

Fraktion *b*.

Verwendete Substanz .....	0·1679 g.
AgJ .....	0·3407 g.
Prozentgehalt an $-\text{OCH}_3$ .....	26·79.

Fraktion *c*.

Verwendete Substanz .....	0·1606 g.
AgJ .....	0·2800 g.
Prozentgehalt an $-\text{OCH}_3$ .....	23·02.

## Berechneter Prozentgehalt:

Für den Monomethyläther  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$  ..... 23·49.

Für den Dimethyläther  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$  ..... 42·46.

*b* und besonders *a* mußten darnach beträchtliche Mengen von Dimethyläther enthalten. Die Fraktion *a* wurde mit der über  $150^\circ$  destillierenden Fraktion *d* vereinigt und zur Darstellung des Dimethyläthers verwendet. Das Gemisch wurde in der früher angegebenen Weise mit Natrium und Methyljodid behandelt, das Reaktionsprodukt vom Natriumjodid abdestilliert und fraktioniert. Auf diese Art wurden erhalten:

2 g unter .....  $143^\circ$ .

Fraktion  $a_1$  17·5 g zwischen .....  $143$  und  $144^\circ$ .

2·3 g über .....  $144^\circ$ .

Die Methoxylbestimmung von  $a_1$  ergab:

Verwendete Substanz ..... 0·1387 g.

AgJ ..... 0·4297 g.

Prozentgehalt an  $-\text{OCH}_3$  ..... 40·91.

Berechnet für den Dimethyläther  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$  42·46.

Die Fraktion  $a_1$  dürfte also noch etwas Monomethyläther enthalten haben.

Zur sicheren Identifizierung der erhaltenen Verbindungen wurden noch Verbrennungsanalysen von  $a_1$ ,  $b$  und  $c$  ausgeführt.

#### Fraktion $a_1$ .

Verwendete Substanz .....	0.1245 g.
Gefunden {	0.3007 g $\text{CO}_2$ entsprechend ..... 65.87% C.
	0.1376 g $\text{H}_2\text{O}$ entsprechend ..... 12.39% H.
Berechnet für den Dimethyläther $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ .....	{ 66.31% C. 12.35% H.

#### Fraktion $b$ .

Verwendete Substanz .....	0.1761 g.
Gefunden {	0.4099 g $\text{CO}_2$ entsprechend ..... 63.48% C.
	0.1889 g $\text{H}_2\text{O}$ entsprechend ..... 11.98% H.

#### Fraktion $c$ .

Verwendete Substanz .....	0.1066 g.
Gefunden {	0.2452 g $\text{CO}_2$ entsprechend ..... 62.74% C.
	0.1137 g $\text{H}_2\text{O}$ entsprechend ..... 11.96% H.
Berechnet für den Monomethyläther $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$ ..	{ 63.59% C. 12.21% H.

Die Abweichungen von den berechneten Werten erklären sich aus den Beimengungen, die Fraktion  $c$  enthält dem Kohlenstoffgehalte zufolge etwas Pinakon. Auf die vollständige Reinigung der Substanzen wurde verzichtet, da diese für die beabsichtigten Untersuchungen nicht notwendig und wegen der nahen Siedepunkte der beiden Äther nicht leicht durchführbar schien.

Die Methyläther des Pinakons sind farblose Flüssigkeiten mit angenehmem, an Pinakon erinnerndem Geruch. Der Siedepunkt des Monoäthers liegt bei 148 bis 149°, der des Diäthers bei 144° C.

#### Verhalten der Pinakonäther gegen Säuren.

Da die Pinakolinbildung nur unter der Wirkung von Säuren stattfindet, mußten die Pinakonäther zur Überführung in das Trimethylenderivat, das als Zwischenstufe zwischen

Pinakon und Pinakolin angenommen wird, mit einer Säure behandelt werden. Um die Möglichkeit einer Verseifung,<sup>1</sup> die bei Gegenwart von Wasser eintreten konnte, auszuschließen, wurde dazu Borsäureanhydrid gewählt. Fraglich schien dabei nur, ob dieser Körper überhaupt pinakolinbildend wirken könne. Es wurde daher ein Vorversuch mit Pinakon gemacht, welcher zeigte, daß Pinakolin mittelst Borsäureanhydrid sogar in ausgezeichneter Ausbeute aus dem Pinakon dargestellt werden kann. Das verwendete Borsäureanhydrid wurde durch Glühen von Borsäure erhalten und in fein zerriebenem Zustand angewendet.

6 g Pinakonmonomethyläther wurden mit 11 g Borsäureanhydrid in einem Kölbchen mit Rückflußkühler 4½ Stunden im Ölbade auf 140° erwärmt. Schon beim langsamen Steigen der Temperatur auf 120° begann die Flüssigkeit schwach zu sieden und an der Gefäßwand setzte sich ein Beschlag ab, offenbar von Borsäureester herrührend. Die Destillation des Reaktionsproduktes lieferte

1·7 g Flüssigkeit bei 106 bis 107°, dann

0·7 g Flüssigkeit bis 109°,

0·9 g Flüssigkeit bis 120°,

0·8 g Flüssigkeit bis 125°.

Bei Wiederholung der Destillation ging der größte Teil unter 110° über. Siedepunkt und Geruch wiesen auf Pinakolin hin, das sich also trotz der alkylierten Hydroxylgruppe gebildet haben mußte. Ein Teil der ersten Fraktion von 106 bis 107° wurde mit einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge geschüttelt. Dabei trat nach kurzem Ausscheidung von Oxim ein, das aus Petroläther umkrystallisiert wurde und einen Schmelzpunkt von 72 bis 73° zeigte. Es lag mithin Pinakolinoxim vor.

Nun wurden 5 g Dimethyläther in derselben Weise mit 10 g Borsäureanhydrid 3½ Stunden auf ungefähr 140° erwärmt,

---

<sup>1</sup> Pomeranz hat nach einer privaten Mitteilung auf den Äthyläther des Pinakons verdünnte Schwefelsäure einwirken lassen und dabei Pinakolin erhalten, was auf eine Verseifung des Äthers zurückgeführt werden konnte.



abdestilliert und fraktioniert. 0·3 g gingen unter 100°, hauptsächlich zwischen 70 und 80° über, 1·5 g bei 105 bis 107°. Diese Fraktion mußte wieder aus Pinakolin bestehen. Da dieses Ergebnis etwas überraschend war, wurde die Substanz genauer untersucht.

#### Verbrennung der Fraktion 105 bis 107°.

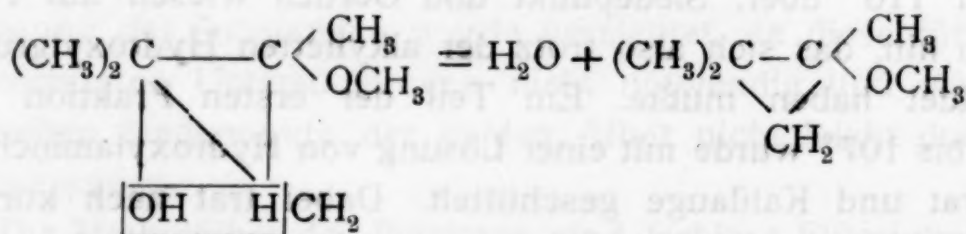
Verwendete Substanz .....	0·1731 g.
Gefunden {	0·4600 g CO <sub>2</sub> entsprechend ..... 72·48 % C.
	0·1894 g H <sub>2</sub> O entsprechend ..... 12·27 % H.
Berechnet für Pinakolin C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O .....	{ 71·93 % C.
	12·09 % H.

Eine Methoxylbestimmung zeigte, wie zu erwarten, daß der Körper keine Methoxylgruppe mehr enthielt.

Das Oxim, nach der oben angegebenen Methode dargestellt, schmolz wieder bei 73°.

Die unter 100° gewonnene Fraktion konnte wegen der geringen Menge nicht gereinigt und analysiert werden. Nach den Angaben von Couturier<sup>1</sup> konnte sie β-Dipropylen enthalten, sie nahm aber keine merkliche Menge von Brom auf.

Die Anwendung des Dimethyläthers hatte den Zweck, die Bildung von Wasser zu verhindern, die beim Übergang des Monomethyläthers in das Trimethylenderivat eintreten muß und die Verseifung des Äthers ermöglichen konnte.



Da die Pinakolinbildung trotzdem eintrat, war es von Interesse, das

#### Verhalten des Monomethyläthers gegen nicht saure wasserentziehende Mittel

zu untersuchen, da dabei keine Abspaltung von Alkohol zu erwarten war. Zunächst wurden in einem Kölbchen mit

<sup>1</sup> L. c.

Rückflußkühler 5 g Monomethyläther mit wasserfreiem Natriumacetat 5 Stunden auf 120 bis 140° erwärmt. Der Äther wurde schließlich beim Abdestillieren unverändert zurück-erhalten. Derselbe Erfolg zeigte sich bei zweistündigem Erwärmen mit wasserfreiem Bariumoxyd und sogar bei vierstündigem Erwärmen mit überschüssigem Bariumoxyd auf 200° (im Bombenofen). Dagegen war eine kleine Probe des Monoäthers, die mit etwas 25prozentiger Schwefelsäure geschüttelt und dann stehen gelassen wurde, in 2 Wochen ohne Erwärmen teilweise in Pinakolin verwandelt.

### Das Acetat des Pinakonmonomethyläthers.

(Darstellung und Verhalten.)

Bei der Bildung des Pinakolins aus den Methyläthern des Pinakons wurden offenbar die Oxyalkylgruppen durch die Wirkung des Borsäureanhydrids in Form von Borsäureester abgespalten. Eine Möglichkeit, die Aufspaltung des Trimethylenringes zu verhindern, bestand noch darin, die freie Hydroxylgruppe des Monomethyläthers zu verestern, da zu erwarten war, daß ein Säureradikal der Wirkung des Borsäureanhydrids eher standhalten würde. Es wurde daher der Pinakonmonomethylätheracetylesther hergestellt.

Die ersten Versuche zur Veresterung von Pinakon dürften von Menschutkin in seinen bekannten Arbeiten über die Veresterungsgeschwindigkeit primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole vorgenommen worden sein. Couturier stellte in der bereits zitierten Arbeit Pinakondiacetat dar, indem er Pinakon mit dem zweifachen Äquivalent Essigsäureanhydrid ein Jahr lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ. Die Ausbeute betrug jedoch nur 14 vom Hundert der berechneten. Bei der Veresterung des Pinakonmonomethyläthers erwies sich nachfolgende Methode als äußerst einfach und zweckdienlich. 25 g des Methyläthers wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid versetzt und zur Beschleunigung der Veresterung drei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Die Mischung blieb 12 Tage bei Zimmertemperatur stehen, dann wurde sie in viel Wasser

gegossen und mit Soda neutralisiert. Es schied sich eine Ölschichte ab, die im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde. Beim Fraktionieren ging der größte Teil des Öles bei 178 bis 180° über.<sup>1</sup> Die Analyse und Methoxylbestimmung des Körpers ergab folgende Resultate:

Verwendete Substanz .....	0·1378 g.
Gefunden {	0·3147 g CO <sub>2</sub> entsprechend ..... 62·28% C.
	0·1282 g H <sub>2</sub> O entsprechend ..... 10·43% H.
Berechnet für die Verbindung C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> .....	{ 62·03% C.
	10·42% H.

Verwendete Substanz ..... 0·2052 g.

Ag J ..... 0·2836 g.

Prozentgehalt an —OCH<sub>3</sub> ..... 18·24.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>·OCH<sub>3</sub> .. 17·82.

Der Körper war also der erwartete Acetylerster des Pinakonmonomethyläthers. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 179 bis 180° und zeigt einen angenehmen Geruch.

7 g der erhaltenen Verbindung wurden einige Stunden mit Borsäureanhydrid bis 110° erwärmt; auf die Trocknung des Borsäureanhydrids wurde größtes Gewicht gelegt. Die resultierende Flüssigkeit zerfiel bei der Destillation in:

- a) 1 g mit dem Siedepunkt unter 65°,
- b) 0·7 g mit dem Siedepunkt 65 bis 100°,
- c) 2 g mit dem Siedepunkt 105 bis 109°,
- d) 0·5 g mit dem Siedepunkt über 109°.

Die erste Fraktion mußte dem Ausgangsprodukte, dem Geruch und dem Siedepunkt nach Methylacetat sein, wofür auch die Analyse spricht. Da die vollständige Reinigung der

<sup>1</sup> Diese Darstellungsmethode entstammt den Angaben Pomeranz's, der auf gleiche Weise das Acetat des Pinakonäthylesters erhalten hat. Siedepunkt 185 bis 186° (Privatmitteilung).



geringen Menge Substanz nicht möglich war, sind die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse nur annähernd richtig.

#### Verbrennung der Fraktion *a*.

I. Verwendete Substanz .....	0.0946 g.
Gefunden {	0.1760 g CO <sub>2</sub> entsprechend ..... 50.74 % C.
	0.0745 g H <sub>2</sub> O entsprechend ..... 8.83 % H.
II. Verwendete Substanz .....	0.2150 g.
Gefunden {	0.3980 g CO <sub>2</sub> entsprechend ..... 50.48 % C.
	0.1631 g H <sub>2</sub> O entsprechend ..... 8.51 % H.
Berechnet für Methylacetat C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> .....	{ 48.71 % C.
	8.17 % H.

#### Methoxylbestimmung der Fraktion *a*.

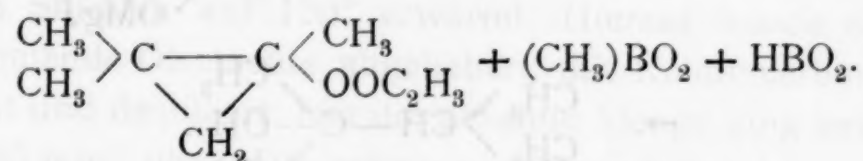
Verwendete Substanz .....	0.1485 g.
AgJ .....	0.4664 g.
Prozentgehalt an —OCH <sub>3</sub> .....	41.46.
Berechnet für CH <sub>3</sub> CO.OCH <sub>3</sub> .....	41.92.

Fraktion *c* war, wie zu erwarten, Pinakolin. Sie gab ein Oxim mit dem Schmelzpunkt 73°.

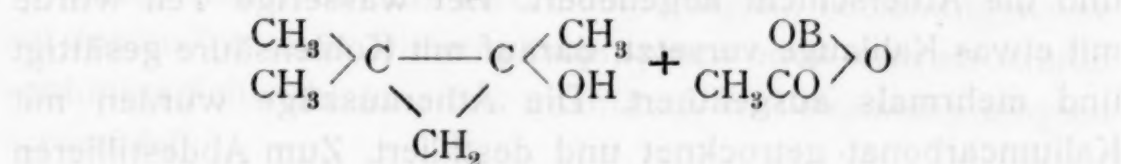
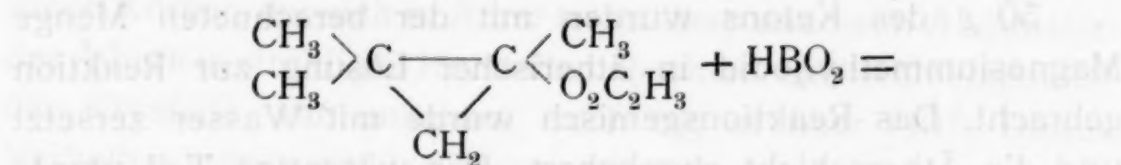
Von besonderem Interesse war Fraktion *d*, doch reichte die erhaltene Menge nicht aus, um ein Reinprodukt zur Analyse herzustellen. Drei damit vorgenommene Verbrennungen ergaben schwankende Werte, weshalb ihre Mitteilung unterbleibt. Die Zahlen stimmen fast auf Pinakon, doch weicht der Siedepunkt davon zu weit ab. Methoxyl war in der Verbindung nicht mehr enthalten. Es ist mir darnach nicht möglich, ein Urteil über das entstandene Produkt abzugeben; weitere Untersuchungen darüber sind im Gang. Jedenfalls zeigt der Versuch, daß auch Derivate des Pinakons, in denen die eine Hydroxylgruppe durch Alkylierung, die andere durch Veresterung ausgeschaltet ist, unter der Einwirkung von Borsäureanhydrid vorwiegend in Pinakolin übergehen.



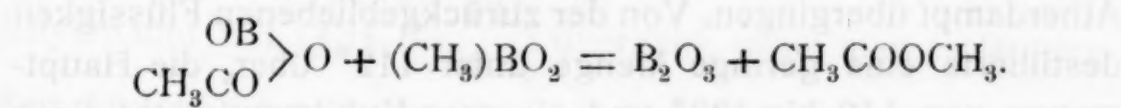
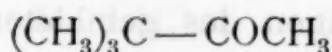
Beim Pinakonmethylätheracetylerester wäre das dritte Glied der Reaktionsgleichung analog:



Diese Produkte können in folgender Weise weiter reagieren:

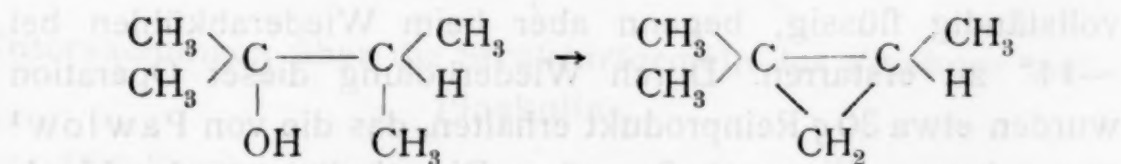


↓



#### Verhalten des Dimethylisopropylcarbinols gegen Säure.

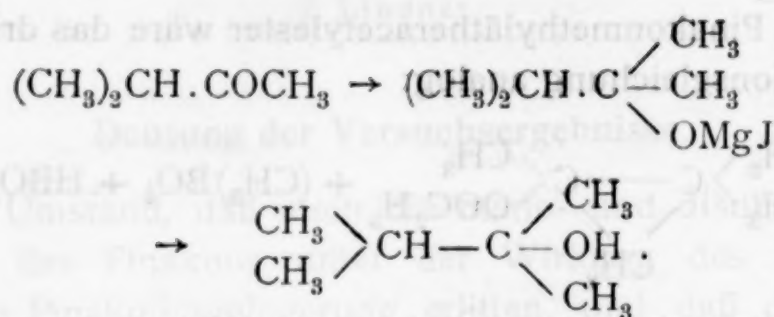
Es möge hier noch ein weiterer Versuch Erwähnung finden, der zur Isolierung des Trimethylderivates führen sollte. Es war nicht ausgeschlossen, daß Säuren auf den dem Pinakon entsprechenden einwertigen Alkohol in gleicher Weise wie auf Pinakon selbst einwirkten. Es müßte dann der Hypothese nach der Körper entstehen:



Von dieser Verbindung erhoffte ich eine geringere Tendenz zur Aufspaltung des Trimethylenringes.

Dimethylisopropylcarbinol wurde bereits nach zahlreichen Methoden synthetisch gewonnen. Als bequemster Weg zu dieser Verbindung bot sich die Darstellung aus Methylisopropylketon nach Grignard dar, die für diesen Fall noch nicht angewendet worden zu sein scheint.





50 g des Ketons wurden mit der berechneten Menge Magnesiummethyljodid in ätherischer Lösung zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser zersetzt und die Ätherschicht abgehebert. Der wässrige Teil wurde mit etwas Kalilauge versetzt, darauf mit Kohlensäure gesättigt und mehrmals ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Zum Abdestillieren des Äthers mußte ein hoher Dephlegmator verwendet werden, weil sonst beträchtliche Mengen des gebildeten Körpers mit Ätherdampf übergingen. Von der zurückgebliebenen Flüssigkeit destillierte eine geringe Menge unter 112° über, die Hauptmenge von 112 bis 122° und ein paar Kubikzentimeter eines gelblichen Öles wurden noch zwischen 180 und 190° gewonnen. Die beiden ersten Fraktionen wurden nochmals destilliert und dann durch Auskrystallisieren gereinigt. Da die Flüssigkeit in einer Kältemischung von -19° nicht erstarrte, wurde sie mit fester Kohlensäure abgekühlt, wobei sie vollständig fest wurde. Beim Wiedererwärmen auf -20° trat teilweise Verflüssigung ein, der flüssige Teil wurde bei -16° abgegossen. Der übrige Krystallbrei wurde erst oberhalb -14° vollständig flüssig, begann aber beim Wiederabkühlen bei -14° zu erstarren. Durch Wiederholung dieser Operation wurden etwa 30 g Reinprodukt erhalten, das die von Pawlow<sup>1</sup> angegebenen Eigenschaften des Dimethylisopropylcarbinols zeigte: farblose Flüssigkeit, leicht flüchtig, starker Camphergeruch, Siedepunkt 117 bis 118° bei 740 mm, Erstarrungspunkt -14°. Der wahre Schmelzpunkt muß etwas höher liegen.

Der erhaltene Körper wurde zunächst auf sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure geprüft. 10 g wurden mit dem

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 196, 125 (1879).

gleichen Volumen 20prozentiger Säure in einem geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 120° erwärmt. Hierauf wurde die aufschwimmende Ölschicht abgehebert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert; fast die gesamte Menge ging bei 71 bis 73° (735 mm) über. Die erhaltene Flüssigkeit addierte Brom unter starker Wärmeentwicklung und lieferte einen krystallinen Körper, der sich in Äther leicht löste und beim Abdunsten des Äthers in strahligen Krystallen abschied. Der Schmelzpunkt<sup>1</sup> der Krystalle war unscharf, doch lag er über 140°. Dieses Verhalten stimmt auf das Tetramethyläthylen, beziehungsweise auf dessen Dibromid. Dimethylisopropylcarbinol wird also durch verdünnte Schwefelsäure fast quantitativ in Tetramethyläthylen verwandelt.

Henry<sup>2</sup> fand, daß Dimethylisopropylcarbinol in die beiden Kohlenwasserstoffe  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , d. i. Tetramethyläthylen und  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  übergeht, wenn man es längere Zeit mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure stehen läßt; ohne Essigsäure geht die Reaktion nur langsam vor sich. Bei der Einwirkung verdünnter Säure im obigen Versuch kann höchstens eine ganz geringe Menge des zweiten Kohlenwasserstoffes (Siedepunkt 56 bis 58° nach Henry) entstanden sein.

Borsäureanhydrid scheint auf Dimethylisopropylcarbinol etwas anders einzuwirken als verdünnte Schwefelsäure. Die Untersuchungen darüber sind noch nicht abgeschlossen.

#### Untersuchungen über die Strukturformeln des Pinakons und Pinakolins.

Die Ergebnisse der vorerwähnten Versuche gaben den Anlaß, einige Untersuchungen zur Sicherstellung der Strukturformeln des Pinakons und des Pinakolins vorzunehmen. Unterlag es auch von vornherein keinem Zweifel, daß diese nur auf eine Bestätigung der heute geltenden Formeln hinauslaufen

<sup>1</sup> Die Angaben darüber schwanken zwischen 140 und 190°. Nach Eltekow schmilzt er bei 140° unter Zersetzung.

<sup>2</sup> Compt. rend., 144, 552, und 147, 1260.



konnten, so hatten sie doch ihre Berechtigung, weil trotz der vorliegenden Gegenbeweise stets wieder Versuche gemacht werden, für die beiden Verbindungen einen analogen Bau anzunehmen. Die oben erhaltenen Resultate können geeignet erscheinen, die Frage von neuem aufzuwerfen. Der überraschend leichte Übergang der zweifach substituierten Pinakon-derivate in Pinakolin wäre sofort erklärlich, wenn dem Pinakon die von Butlerow erwogene Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_3$  zukäme. Das Pinakon wäre dann nur ein beständiges Hydrat des Methyltertiärbutylketons, es müßte wie andere derartige Körper direkt ein Oxim geben und andererseits wäre zu erwarten, daß sich aus Pinakolin durch Wasseranlagerung direkt Pinakon herstellen ließe. Es zeigte sich, daß dies nicht der Fall ist.

Während man aus Pinakolin mit einer Lösung von Kalilauge und Hydroxylaminchlorhydrat bereits in der Kälte ein Oxim erhält, trat selbst nach fünfstündigem Erhitzen des Pinakons mit derselben Lösung bis zu  $170^\circ$  (im Bombenofen) keine Spur eines Oxims auf. Wegen des äußerst charakteristischen Geruches dieses Körpers könnte selbst die geringste Menge der Beobachtung nicht entgehen.

Pinakolin lagerte bei zehnstündigem Erhitzen mit verdünnter und mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung kein Wasser an.

Nun wurde nach den Angaben Couturier's<sup>1</sup> Pinakolinchlorid  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CCl}_2\text{CH}_3$  durch Behandeln von Pinakolin mit Phosphorpentachlorid hergestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt.

5 g Pinakolinchlorid wurden mit 15 g Ätzkali und 40 g Wasser 3 Tage lang im Ölbad erwärmt. Da die Krystalle dabei nicht verschwanden, wurde 5 Tage im Bombenofen auf  $130^\circ$  erhitzt. Darnach war die Krystallmasse von Pinakolinchlorid zum größten Teil in eine aufschwimmende Ölschicht verwandelt, die aus Pinakolin bestand. Andere Körper konnten bei der geringen Menge nicht nachgewiesen werden. Erwägt man, daß das erste Einwirkungsprodukt der Lauge auf das Chlorid das entsprechende Hydroxylderivat sein muß, so liegt

<sup>1</sup> L. c.



im Auftreten des Pinakolins bereits der Beweis, daß Pinakon kein Hydrat des Pinakolins ist, denn Pinakon wird selbst unter der Einwirkung von starken Alkalien nicht in Pinakolin verwandelt, während das aus dem Pinakolinchlorid erhaltene Hydroxylderivat in alkalischer Lösung offenbar unbeständig ist und in Pinakolin übergeht.

#### Oxydationsprodukte des Pinakons.

Besäße Pinakon die Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_3$ , so müßte unter den Oxydationsprodukten Trimethylelessigsäure, eventuell Trimethylbrenztraubensäure auftreten wie bei der Oxydation des Pinakolins. Es wurde bereits eingangs erwähnt, daß Zelinsky bei der Oxydation des Pinakons diese Säuren nicht erhielt. Obgleich diese Angabe vorlag, wurde doch das Verhalten des Pinakons gegen Bromlauge und Kaliumpermanganat untersucht. Die Oxydation mußte natürlich in alkalischer Lösung vorgenommen werden.

#### Verhalten des Pinakons gegen Bromlauge.

10 g Pinakon wurden in einer Lösung von 120 g Kaliumhydroxyd nach und nach mit 160 g Brom versetzt. Die Brommenge ist so berechnet, daß sie zur Oxydation einer Methylgruppe des Pinakonmoleküls bis zur Carboxylgruppe ausreicht. Es schied sich anfangs reichlich Bromoform ab, das gegen Schluß der Reaktion größtenteils in Tetrabromkohlenstoff überging. Die Flüssigkeit wurde zum Schlusse von diesem Bodenkörper abgegossen und durch Wasserdampf von Bromoform befreit. Hierauf wurde zur Zerstörung der Bromsäure Schwefeldioxyd eingeleitet und in geringen Mengen Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugesetzt und schließlich die überschüssige schweflige Säure mit Permanganat vorsichtig oxydiert. Nunmehr wurde die Flüssigkeit stärker angesäuert, zwei Drittel davon wurden abdestilliert und mit 15 g Silbercarbonat auf dem Wasserbad erwärmt, eingeengt und heiß filtriert. Die Lösung der Silbersalze wurde in einer Vakuumglocke über Schwefelsäure abgedunstet und das auskrystallisierende Salz durch wiederholtes Abgießen der Mutterlauge in 6 Fraktionen geteilt.

Die Bestimmung des Silbergehaltes durch Glühen ergab:

1. Fraktion.	0·2906 g Salz	enthielten	0·1866 g Ag, d. i.	.....	64·21	auf 100.
4.    >	0·1217 g    >	>	0·0783 g    > > >	.....	64·34	> >
5.    >	0·1341 g    >	>	0·0867 g    > > >	.....	64·66	> >
6.    >	0·0956 g    >	>	0·0597 g    > > >	.....	62·45	> >
Berechnet für	CH <sub>3</sub> COOAg	.....			64·66	> >
>	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OOAg (trimethyl-		essigsäures Silber)	.....	51·7	> >

Eine höhere Fettsäure als die Essigsäure war also unter den Oxydationsprodukten nicht aufgetreten. Die letzte Fraktion war sehr gering, sie betrug nur 0·0956 g und das Abweichen des Silbergehaltes rührt jedenfalls von einer Verunreinigung her.

#### Verhalten des Pinakons gegen Permanganat.

25 g Pinakon wurden in einem geräumigen Kolben in Wasser gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt und allmählich mit einer Lösung von 75 g Permanganat versetzt. Diese Menge ist auf die Oxydation einer Methylgruppe des Pinakonmoleküls zur Carboxylgruppe berechnet. Die Reaktion nahm 10 Tage in Anspruch.

Vom Reaktionsgemisch wurde ein Teil abdestilliert; er enthielt Aceton, denn er gab die Jodoformreaktion und die Reaktion mit Nitroprussidnatrium. Der Rest des Reaktionsgemisches wurde heiß filtriert, heiß nachgewaschen, das Filtrat mit Schwefelsäure bei 0° angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde getrocknet und destilliert. Nach dem Abdestillieren des Äthers stieg die Temperatur rasch auf 115 bis 118°. Das Destillat zeigte den Geruch der Essigsäure. Zur Sicherheit wurde wieder das Silbersalz hergestellt und durch Abdunsten der Lösung in 3 Fraktionen geteilt, die folgenden Silbergehalt aufwiesen:

1. Fraktion.	0·1015 g Salz	enthielten	0·0653 g Ag, d. i.	.....	64·34	auf 100.
2.    >	0·1353 g    >	>	0·0875 g    > > >	.....	64·67	> >
3.    >	0·0539 g    >	>	0·0346 g    > > >	.....	64·2	> >
Berechnet für	CH <sub>3</sub> COOAg	.....			64·66	> >

Das Resultat zeigt wieder die Abwesenheit von Trimethyl-essigsäure und anderer höherer Fettsäuren.

### Darstellung von Pinakon aus Diacetyl.

Diese Synthese, die Darstellung von Pinakon aus Diacetyl nach Grignard, wurde, wie erwähnt, bereits von Zelinsky<sup>1</sup> ausgeführt. Sie wurde hier wiederholt, da sie einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit der symmetrischen Strukturformel des Pinakons bildet. Es sollte dabei besonders beachtet werden, ob neben dem Pinakon nicht auch eine geringe Menge von Pinakolin entsteht.

Das Reaktionsprodukt von Diacetyl und Magnesiummethyljodid wurde nach dem Verdunsten des Äthers mit Wasser behandelt. Es entstanden die tafelförmigen, bei 42° schmelzenden Krystalle des Pinakonhydrats; Pinakolin war nicht vorhanden.

### Schlußbemerkungen.

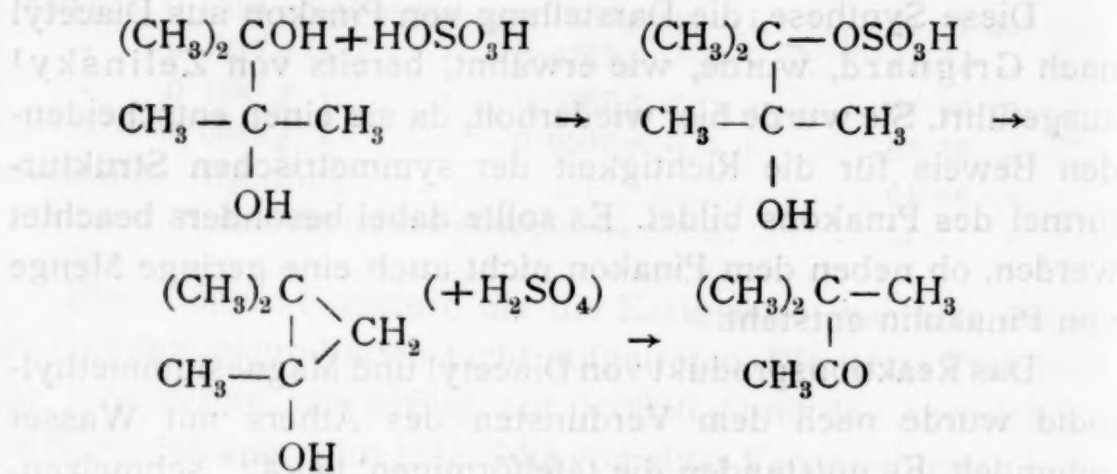
Die in den letzten Abschnitten behandelten Untersuchungen bestätigen durchwegs die Richtigkeit der symmetrischen Strukturformel des Pinakons und der unsymmetrischen Formel des Pinakolins. Das Hauptziel der Arbeit, die Isolierung des hypothetischen Zwischenproduktes der Pinakolinumlagerung, des Trimethylderivates, wurde in den bisherigen Versuchen nicht erreicht, doch scheinen die aufgefundenen Tatsachen eher für als gegen die intermediäre Bildung des Trimethylenringes zu sprechen.

Aus diesen Tatsachen kann mit einiger Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß bei der Pinakolinumlagerung die Bildung von Estern eine wichtige Rolle spielen muß. Dafür spricht, daß Pinakolinbildung eine spezifische Wirkung von Säuren ist. Bei der Einwirkung von Borsäureanhydrid auf das Dimethyl- sowie auf das Methylacetylderivat des Pinakons ist die Reaktion nicht mit Abspaltung von Wasser verbunden, die Reaktion kann augenscheinlich nur mit der Bildung von Borsäureestern einsetzen, gleichviel ob der weitere Verlauf im Sinne der Erlenmeyer'schen Hypothese vor sich geht oder nicht. Wird aber die Hypothese beibehalten, so wären für

<sup>1</sup> Berl. Ber. 35, 2138 (1902).



die ganze Umlagerung nachfolgende Zwischenstufen anzunehmen:



Einer angenehmen Verpflichtung nachkommend, spreche ich schließlich noch meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. C. Pomeranz, für seine zahlreichen Anregungen und Ratschläge meinen vollsten Dank aus.

## Über die Stellung der Substituenten in der $\alpha$ -Resodicarbonsäure

von

Paul Waitz. <sup>1</sup>

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1911.)

Beim Erwärmen von Resorcin mit kohlsaurem Ammon unter den von C. Senhofer und K. Brunner<sup>2</sup> angegebenen Versuchsbedingungen entstehen, wie dieselben erkannten, zwei Resorcinmonocarbonsäuren und eine Resorcindicarbonsäure.

Für die beiden Resorcinmonocarbonsäuren, welche Senhofer und Brunner zuerst  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dioxybenzoesäuren nannten, die aber dann von F. Tiemann und Parrisius<sup>3</sup> als  $\beta$ - und  $\gamma$ -Resorcylsäuren bezeichnet wurden und seither diese Benennung behielten, ist die Stellung der Substituenten von Senhofer und Brunner und bald nachher übereinstimmend, aber noch eingehender begründet von Tiemann und Parrisius, und zwar für die  $\beta$ -Resorcylsäure experimentell, für die  $\gamma$ -Resorcylsäure auf Grund theoretischer Überlegung erschlossen worden.

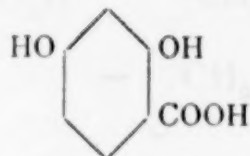
---

<sup>1</sup> Diese Arbeit wurde von dem Herrn Paul Waitz im chemischen Laboratorium in Innsbruck im Jahre 1903 ausgeführt, jedoch wegen dessen plötzlicher Abreise nach Mexiko, wo er im geologischen Institut eine Stellung annahm, bisher noch nicht publiziert. Ich bringe die Arbeit mit einigen späteren Zusätzen hiermit im Einverständnis mit dem Verfasser in gekürzter Form zur Veröffentlichung.

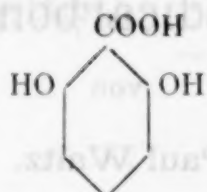
<sup>2</sup> Wiener Akademieberichte, LXXX, 2, p. 504 u. f. (1879); vgl. auch K. Brunner. Ann. d. Chemie, 351, 320 (1907).

<sup>3</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., 13, 2354 (1880).

Darnach kommen diesen zwei Säuren die folgenden Konstitutionsformeln zu:



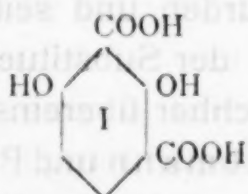
$\beta$ -Resorecylsäure, 2, 4-Dioxybenzol-1-Carbonsäure.<sup>1</sup>



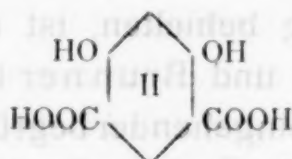
$\gamma$ -Resorecylsäure, 2, 6-Dioxybenzol-1-Carbonsäure.<sup>2</sup>

Für die neben  $\beta$ - und  $\gamma$ -Resorecylsäure nachgewiesene Resorcindicarbonsäure, welche von Senhofer und Brunner als  $\alpha$ -Resodicarbonsäure bezeichnet wurde, ist die Stellung der Substituenten noch nicht festgestellt.

Allerdings kam G. Errera,<sup>3</sup> welcher dieselbe Resorcindicarbonsäure aus Dioxytrimesinsäureester, den er durch die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Äthoxymethylmalonsäureester erhielt, durch vollständige Verseifung herstellte, zum Schlusse, daß der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure entweder die Formel



oder



zukommen müsse.

G. Errera hielt zwar die Formel I für wahrscheinlicher, ließ aber doch die Frage, ob der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure die Formel I oder II zuerkannt werden müsse, noch offen.

Um nun diese Lücke auszufüllen, versuchte ich zunächst  $\alpha$ -Resodicarbonsäure durch die Einwirkung von Phosphor-

<sup>1</sup> M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., 1910, p. 545, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, Nr. 4.

<sup>2</sup> M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., p. 545, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, Nr. 6.

<sup>3</sup> G. Errera, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 32, 2798 (1899).



pentachlorid in eine Dichlorphthalsäure zu verwandeln. Letztere hätte, falls der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure die von Errera durch die Formel II bezeichnete Konstitution zukommt, mit der von Ad. Klaus und H. Burstert<sup>1</sup> aus dem bei 68° schmelzenden Dichlorxylol, d. i. 4,6-Dichlor-1,3-Dimethylbenzol, durch die Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen Dichlorisophthalsäure, d. i. 4,6-Dichlorbenzol-1,3-Dicarbonsäure, übereinstimmen müssen.

Diese Versuche führten jedoch trotz mannigfacher Abänderung der Bedingungen, unter denen Phosphorpentachlorid auf die  $\alpha$ -Resodicarbonsäure zunächst in Toluollösung, dann ohne Lösungsmittel in einer Retorte, endlich auf das beim Erwärmen in der Retorte entstandene Reaktionsprodukt im geschlossenen Rohr bei 200° zur Einwirkung kam, nicht zu einem entscheidenden Resultate.

Ich mußte daher zur Aufklärung der Frage einen anderen Weg betreten, der mir dadurch angedeutet schien, daß bei der Darstellung neben  $\alpha$ -Resodicarbonsäure stets  $\beta$ -Resorcylsäure und  $\gamma$ -Resorcylsäure nachgewiesen werden konnte, daß also etwa die  $\alpha$ -Resodicarbonsäure sowohl aus der  $\beta$ -Resorcylsäure als auch aus der  $\gamma$ -Resorcylsäure durch Kohlendioxydaufnahme entstehe.

War diese Annahme richtig, so mußte sich einerseits reine  $\beta$ -Resorcylsäure, andererseits reine  $\gamma$ -Resorcylsäure beim Erhitzen mit kohlen saurem Ammon im geschlossenen Gefäß ein und dieselbe Resorcindicarbonsäure bilden und sich also durch die Synthese der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure aus den Monocarbonsäuren ein Anhaltspunkt für die Konstitution der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure gewinnen lassen.

#### Konstitutionsbestimmung der $\alpha$ -Resodicarbonsäure durch Synthese.

$\beta$ -Resorcylsäure, die durch Kochen von Kaliumhydrocarbonat, Resorcin und Wasser im offenen Gefäße,<sup>2</sup> wobei noch

<sup>1</sup> Journal f. prakt. Chemie [2], 41, 558 (1899).

<sup>2</sup> A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 18, 1985 (1885).

keine Dicarbonsäure entsteht, hergestellt wurde, brachte ich nach der Reinigung durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser in einer Menge von 30 g mit 160 g kohlensaurem Ammon und 150  $\text{cm}^3$  Wasser in einen Digestor und erhitzte denselben, gut verschlossen, 20 Stunden hindurch im Amylalkoholdampf auf zirka 130°.

Nach dem Auflösen des Reaktionsgemisches in heißem Wasser und Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure fiel ein Säuregemenge, von dem ein Teil nach wiederholtem Auswaschen mit heißem Wasser, wodurch unveränderte  $\beta$ -Resorcyssäure entfernt wurde, ungelöst blieb. Dieser Rückstand wurde in Natronlauge gelöst, die Lösung mit Tierkohle gereinigt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Dadurch fiel eine fast farblose Säure aus, deren Menge nach dem Trocknen an der Luft 4 g betrug.

Diese Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 280°, gab mit Eisenchlorid eine rote Färbung und enthielt kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$
C .....	48.19	48.47
H .....	2.94	3.06

Das Verhalten und die Zusammensetzung ließen sonach nicht bezweifeln, daß sich aus der  $\beta$ -Resorcyssäure die  $\alpha$ -Resodicarbonsäure gebildet hat.

Andrerseits wurden 20 g reiner  $\gamma$ -Resorcyssäure<sup>1</sup> mit 80 g kohlensaurem Ammon und 70  $\text{cm}^3$  Wasser durch 20 Stunden

<sup>1</sup> Bezüglich der Trennung  $\gamma$ -Resorcyssäure von  $\beta$ -Resorcyssäure wurde hier die Erfahrung gemacht, daß dieselbe leichter als auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Wasser durch die verschiedene Löslichkeit in Chloroform gelingt.  $\gamma$ -Resorcyssäure ist nämlich in warmem Chloroform viel leichter löslich als  $\beta$ -Resorcyssäure. Eine warm gesättigte Chloroformlösung beider Säuren scheidet überdies beim Erkalten fast ausschließlich  $\gamma$ -Resorcyssäure ab. Diese kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform rein erhalten werden.

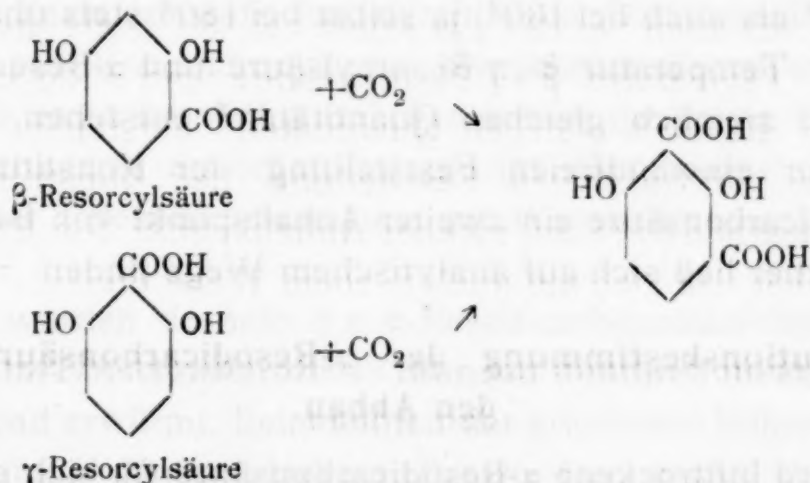
im Autoklav auf  $130^\circ$  erhitzt. Der in heißem Wasser gelöste Inhalt des Digestors gab nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure eine krystallinische Fällung, die nach dem Auswaschen mit heißem Wasser nach der Lösung in Natronlauge, Entfärbung mit Tierkohle beim abermaligen Übersättigen mit Säure ein farbloses Produkt lieferte, das nach dem Trocknen an der Luft zirka 0.5 g wog und sowohl durch den Schmelzpunkt wie durch die Eisenreaktion, endlich durch die Analyse als identisch mit  $\alpha$ -Resodicarbonensäure erkannt wurde.

In 100 Teilen:

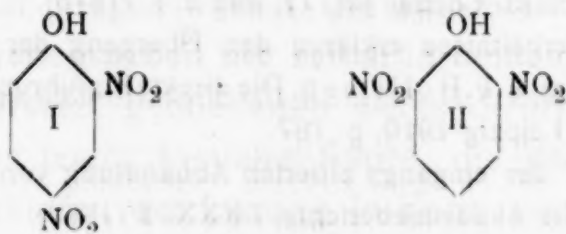
	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6$
C .....	48.18	48.47
H .....	3.05	3.06

Die Hauptmenge der  $\gamma$ -Resorcylsäure konnte aus dem sauren Filtrat der abgeschiedenen  $\alpha$ -Resodicarbonensäure durch Ausschütteln mit Äther wieder zurückgewonnen werden.

Durch diese Synthese der  $\alpha$ -Resodicarbonensäure aus  $\beta$ -, respektive  $\gamma$ -Resorcylsäure, die nach dem Schema



verlief, konnte gerade so, wie die Pikrinsäure durch den Nachweis, daß sowohl das Dinitrophenol von der Formel I als auch das Dinitrophenol von der Formel II





bei fortgesetzter Nitrierung Pikrinsäure liefert, als 2, 4, 6-Trinitro-1-Oxybenzol erkannt wurde, auch im vorliegenden Falle geschlossen werden, daß  $\alpha$ -Resodicarbonsäure die 2, 6-Dioxybenzol-1, 3-Dicarbonsäure sei.

Dennoch könnte nicht ohne Grund der Einwand erhoben werden, daß aus der  $\beta$ -Resorcylsäure vor der Bildung der Dicarbonsäure durch Umlagerung  $\gamma$ -Resorcylsäure entstand und erst diese in  $\alpha$ -Resodicarbonsäure verwandelt wurde. Wie nämlich nach Herm. Ost<sup>1</sup> aus neutralem oder basisch salicylsaurem Kalium durch Erhitzen auf 210 bis 220° paraoxybenzoesaures Kalium gebildet wird, so könnte auch hier eine Umlagerung sogar schon bei niedrigerer Temperatur dadurch erklärt werden, daß in wässriger Lösung nach der hydrolytischen Spaltung des Ammonsalzes der  $\beta$ -Resorcylsäure aus letzterer Resorcin entsteht, welches bei gesteigerter Temperatur<sup>2</sup> durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon  $\gamma$ -Resorcylsäure und aus dieser erst sich  $\alpha$ -Resodicarbonsäure bildet.

Wenn auch gegen diesen Einwand der Umstand spricht, daß bei der Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Resorcin bei Gegenwart von Wasser im geschlossenen Gefäße sowohl bei 100° als auch bei 130°, ja selbst bei 180° stets unabhängig von der Temperatur  $\beta$ -,  $\gamma$ -Resorcylsäure und  $\alpha$ -Resodicarbonsäure in ziemlich gleichen Quantitäten<sup>3</sup> entstehen, so wäre doch zur einwandfreien Feststellung der Konstitution der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure ein zweiter Anhaltspunkt von Bedeutung. Ein solcher ließ sich auf analytischem Wege finden.

#### Konstitutionsbestimmung der $\alpha$ -Resodicarbonsäure durch den Abbau.

Wird lufttrockene  $\alpha$ -Resodicarbonsäure für sich erhitzt, so tritt bei langsamer Steigerung der Temperatur schon bei 276° ein Schmelzen unter Abgabe von Kohlendioxyd ein, bei rascher

<sup>1</sup> Journ. für prakt. Chemie [2], 11, 392 u. f. (1875).

<sup>2</sup> Ähnliche Verhältnisse erklären den Übergang der Ortho- in die Paraphenolsulfosäure. Vgl. A. F. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig 1910, p. 167.

<sup>3</sup> Vgl. p. 507 der eingangs zitierten Abhandlung von C. Senhofer und K. Brunner, Wiener Akademieberichte, LXXX, 2 (1879).

Steigerung der Temperatur kann das Schmelzen auch oft erst bei  $310^\circ$  beobachtet werden. Es rührt dies davon her, daß nicht die Säure als solche schmilzt, sondern daß erst ihre Zersetzungsprodukte, die eben je nach der Schnelligkeit der Temperatursteigerung in größerer oder geringerer Menge auftreten, die Verflüssigung veranlassen. Es ist nun anzunehmen, daß bei dieser durch Erwärmen bewirkten Zersetzung der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure zunächst Monocarbonsäuren, dann Resorcin unter Abgabe von Kohlendioxyd auftreten. Ließe sich nun die Zersetzung im Stadium der Bildung von Monocarbonsäuren festhalten und dabei die Gegenwart von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Resorcylsäure nachweisen, so wäre einwandfrei der Beweis erbracht, daß  $\beta$ - und  $\gamma$ -Resorcylsäure die Komponenten der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure sind. Hier kann nämlich an keine Umlagerung gedacht werden, da sie nur über Resorcin hindurch erfolgen könnte, Resorcin ist aber ebensowenig wie andere Phenole, wie viele vergebliche Versuche der direkten Carboxylierung der Phenole dargetan haben, fähig, bei Abwesenheit von Alkalien Kohlensäure aufzunehmen und damit eine Carbonsäure zu bilden.

Die Reaktionsstufe, bei der aus der Dicarbonsäure unter Abgabe von Kohlendioxyd die Monocarbonsäuren entstehen, läßt sich experimentell durch Erwärmen der festen Dicarbonsäure schwierig erreichen, es gelingt dies besser durch Erhitzen der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure mit Wasser im geschlossenen Rohre.

Es wurden deshalb 8 g  $\alpha$ -Resodicarbonsäure mit 60 cm<sup>3</sup> Wasser im Einschmelzrohr 48 Stunden hindurch im kochenden Wasserbad erwärmt. Beim Öffnen der erkalteten Röhre entwich Kohlendioxyd unter starkem Druck. Der Inhalt der Röhre enthielt Krystalle, die sich nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und Schütteln der Mischung zusehends vermehrten. Sie wurden auf einem Filter gesammelt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Die auf dem Filter gebliebenen Krystalle enthielten neben der selbst in heißem Wasser schwer löslichen, unzersetzt gebliebenen  $\alpha$ -Resodicarbonsäure eine in heißem Wasser leicht lösliche Säure, die nach dem Konzentrieren und Erkalten der Lösung in Form von Blättchen aus-



krystallisierte. Durch die wesentlich verschiedene Löslichkeit in kaltem und heißem Wasser, durch die rotviolette Eisenreaktion, durch den Schmelzpunkt, der bei  $205^\circ$  beobachtet wurde, konnten diese Krystalle mit der  $\beta$ -Resorcylsäure identifiziert werden. Andererseits lieferte die ätherische Ausschüttelung des Filtrates nach dem Abdestillieren und vollständigen Vertreiben des Äthers einen zum Teil in warmem Chloroform löslichen Rückstand. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Verdunsten Krystalle. Sie waren in Wasser leicht löslich und krystallisierten aus der Lösung in Form von langen Krystallnadeln. Diese schmolzen bei  $156$  bis  $161^\circ$  unter Gasentwicklung und gaben, in Wasser gelöst, eine blaue Eisenreaktion. Lufttrocken enthielten die Krystalle Krystallwasser, das bei  $100^\circ$  entwich.

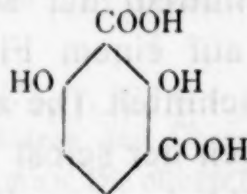
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4 + H_2O$
$H_2O$ .....	10.2	10.5

Die reichliche Löslichkeit in Wasser, die Eisenreaktion, der Schmelzpunkt und der Krystallwassergehalt bewiesen, daß hier  $\gamma$ -Resorcylsäure vorlag.

$\alpha$ -Resodicarbonsäure wurde sonach durch Erwärmen mit Wasser im Rohr auf  $100^\circ$  zum Teil in Kohlendioxyd,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Resorcylsäure gespalten.

Da nun die  $\alpha$ -Resodicarbonsäure einerseits aus  $\beta$ -Resorcylsäure, andererseits aus  $\gamma$ -Resorcylsäure bei der Behandlung mit kohlen-saurem Ammon entsteht, ferner durch Erwärmen mit Wasser unter Druck in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Resorcylsäure zerfällt, so muß derselben die Konstitution der 2, 6-Dioxybenzol-1, 3-Dicarbonsäure entsprechend der Formel



zukommen.



# Über die Stellung der Substituenten in der Homooxysalicylsäure

von

Hans Schmid.

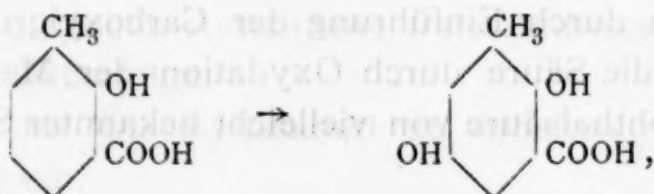
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1911.)

Die Stellung der Substituenten im Moleküle der Homooxysalicylsäure ist bisher noch nicht festgelegt.

Im Ergänzungsband 2 zu Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 3. Auflage,<sup>1</sup> wird eine aus *o*-Kresotinsäure durch Oxydation mit Kaliumpersulfat<sup>2</sup> erhaltene Toluhydrochinoncarbonsäure und gleichzeitig eine aus *m*-Kresotinsäure nach demselben Verfahren<sup>3</sup> hergestellte Säure als möglicherweise identisch mit Homooxysalicylsäure bezeichnet.

Da nun der aus *o*-Kresotinsäure der Stellung  $C_6H_3(CH_3)^1 \cdot (OH)^2 COOH^3$  durch diese Oxydation erhaltenen homologen Hydrochinoncarbonsäure vom Schmelzpunkt  $215^\circ$  die Stellung  $C_6H_2(CH_3)^1(OH)_2^{2,5} COOH^3$  zukommen müßte, entsprechend dem Schema:



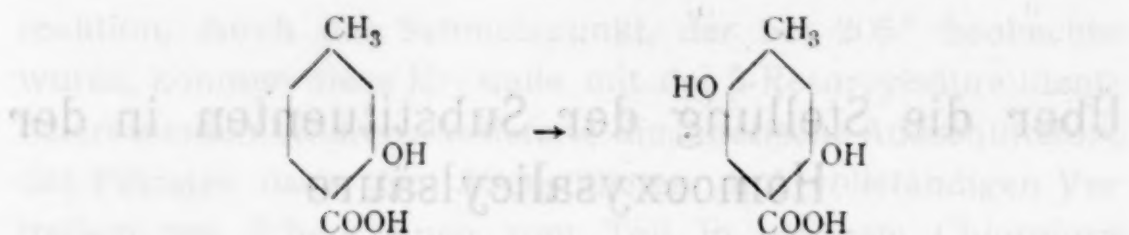
da andererseits die aus *m*-Kresotinsäure  $C_6H_3(CH_3)^1(OH)^3 \cdot (COOH)^4$  durch Oxydation entstehende homologe Hydro-

<sup>1</sup> F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., Ergänzungsband 2, p. 1033, Nr. 24.

<sup>2</sup> D. R. P. Nr. 81297; chemische Fabrik E. Schering in Berlin. Jahresberichte für 1895, p. 1851.

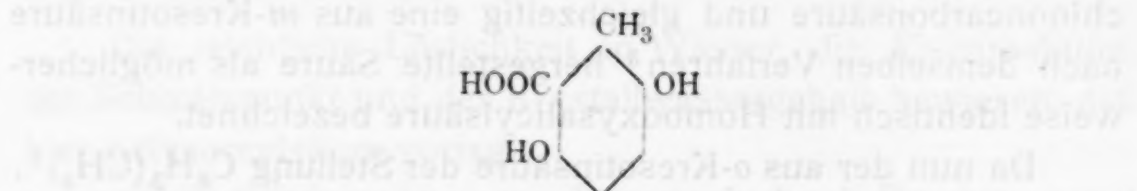
<sup>3</sup> Ibidem.

chinoncarbonsäure vom Schmelzpunkt  $205^{\circ}$  die Stellung  $C_6H_2(CH_3)^1(OH)_2^{3,6}COOH^4$ , entsprechend dem Schema:



besitzen müßte, so können beide Säuren schon der Theorie nach nicht identisch sein, also auch nicht beide als Homooxysalicylsäure angesprochen werden. Es müßte denn sein, daß bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat auch in alkalischer Lösung eine eigenartige Verschiebung der Methylgruppe stattfindet, wie sie von T. Kumagai und R. Wolffenstein<sup>1</sup> bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *p*-Kresol in saurer Lösung nachgewiesen wurde, wobei anstatt des erwarteten 3,4-Dioxytoluols Toluhydrochinon sich bildete.

Es wäre nun noch eine dritte Toluhydrochinoncarbonsäure von der Formel:



der Theorie nach möglich.

Um nun die Frage zu beantworten, welche der drei Formeln der Homooxysalicylsäure zukommt, die aus Toluhydrochinon durch Einführung der Carboxylgruppe entsteht, suchte ich die Säure durch Oxydation der Methylgruppe in eine Dioxyphthalsäure von vielleicht bekannter Stellung überzuführen.

Da nach der bisherigen Erfahrung die Homooxysalicylsäure selbst bei dem Versuche, die Methylgruppe zu oxydieren, kein faßbares Produkt lieferte, so suchte ich durch Acetylierung der Hydroxylgruppe den Zerfall der Hydrochinoncarbonsäure bei der Oxydation zu verhindern.

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 41, 297 (1908).

Um aber einen Anhaltspunkt für die Durchführbarkeit meines Planes zu erhalten, ging ich vorerst von dem käuflich erhältlichen Toluhydrochinon aus und suchte festzustellen, ob dieses nach Acetylierung zum Schutze der Hydroxylgruppen zur Dioxybenzoesäure oxydiert werden könnte.

#### Acetylierung des Toluhydrochinons.

Je 1 g Toluhydrochinon wurde unter guter Kühlung mittels Eiswasser mit 2 g Essigsäureanhydrid versetzt und mit Kalilauge unter langsamem Zugeben übersättigt. Es fiel ein braunes Öl heraus, das nach längerem Stehen auf Eis krystallisierte. Um die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien, wurden sie auf Tonscherben aufgestrichen. Die fast weißen Krystalle wurden dann noch aus Petroleumäther umkrystallisiert, wobei lange, glänzende Nadeln resultierten, die einen Schmelzpunkt von  $92^{\circ}$  zeigten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2208 g Substanz gaben 0.5247 g  $\text{CO}_2$  und 0.1220 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

C ..... 64.68%      H ..... 6.06%

Da der Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt des zweimal acetylierten Toluhydrochinons 5.77%, beziehungsweise 63.44% beträgt, der des einmal acetylierten aber 6.03% und 65.02%, so war letzteres entstanden. Versuche, dasselbe durch Oxydationsmittel in eine Säure zu verwandeln, waren erfolglos. Offenbar war die noch vorhandene freie Hydroxylgruppe die Ursache dieser Mißerfolge.

Um nun das Diacetylprodukt zu erhalten, schlug ich folgenden Weg ein.

5 g Toluhydrochinon wurden mit 15 bis 20 g Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde lang mit Luftkühler über freiem Feuer gekocht, dann abkühlen gelassen und Eisstücke zugegeben, wobei sich ein öliges Produkt abschied, das nach längerem Stehen im Eiskasten krystallisierte und ein körniges Produkt lieferte, das sich also schon durch die Krystallform von dem einmal acetylierten Toluhydrochinon unterschied. Die



von den Krystallen abgezogene Lösung schied nach dem Neutralisieren mit Soda noch geringe Mengen derselben Krystalle ab. Die Krystalle wurden gut gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Um die letzten Spuren der anhaftenden Essigsäure zu entfernen, wurde das Produkt im Exsikkator über Schwefelsäure längere Zeit stehen gelassen. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Acetylproduktes lag bei  $49^{\circ}$ . Die Ausbeute war quantitativ.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2960 g Substanz gaben 0.1569 g  $H_2O$  und 0.6879 g  $CO_2$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(CH_3).(OOC.CH_3)_2$
C .....	63.38	63.46
H .....	5.87	5.77

Die Analyse erbrachte also den Beweis, daß ich das zweimal acetylierte Toluhydrochinon erhalten hatte.<sup>1</sup> Es ist in Äther und Alkohol leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

#### Oxydation.

Diese wurde zuerst mit Chromsäure versucht. Zweifach acetyliertes Toluhydrochinon wurde mit der berechneten Menge Chromsäure, beide gelöst in Eisessig, am Wasserbad erwärmt und endlich zur Reduktion der überschüssigen Chromsäure mit einigen Tropfen schwefeliger Säure versetzt. Die grüne Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers und der davon aufgenommenen Essigsäure blieb eine braune Masse zurück, aus der keine krystallinische Substanz isoliert werden konnte.

Nach diesem vergeblichen Versuch wurde die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung nach dem Verfahren von Bedson und King<sup>2</sup> durchgeführt.

<sup>1</sup> R. Nietzki fand für das Diacetylderivat den Schmelzpunkt  $52^{\circ}$ , siehe Berichte der Deutschen chem. Ges., 11, 1279 (1878).

<sup>2</sup> D. R. P. Nr. 94629; Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 3. Aufl., p. 862.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Acetylprodukt mit 4·12 g Magnesiumsulfat und 240 cm<sup>3</sup> Wasser so lange auf 75 bis 80° erwärmt, bis klare Lösung entstanden war, beziehungsweise das Acetylprodukt fein verteilt in Tröpfchen in der Flüssigkeit schwamm. Darauf wurden 5·6 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugegeben und zugleich die Temperatur auf 85° erhöht. Diese wurde so lange angehalten, bis fast alles Kaliumpermanganat reduziert war, was etwa 1 1/2 Stunden erforderte. Die heiße Lösung wurde filtriert, Spuren von noch unzersetztem Permanganat mit Alkohol zerstört und Salzsäure zugegeben. Darauf wurde mit Äther die Säure ausgezogen und dieser abdestilliert. Es blieben braun gefärbte, in Nadelbüschel geordnete Krystalle zurück, die in heißem Wasser leicht löslich waren. Nun wurde zur Abspaltung der Acetylgruppen die Lösung in Wasser mit Salzsäure etwa eine Stunde lang gekocht und abermals mit Äther die Säure ausgezogen. Die Krystalle waren noch immer stark braun gefärbt, weshalb sie in Wasser gelöst und einige Tropfen Bleiacetat zugegeben wurden. Das Blei wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und die abfiltrierte Lösung verdunsten gelassen. Es resultierten schwach gelb gefärbte Prismen, die bei 196 bis 197° schmolzen, wobei unmittelbar zuvor CO<sub>2</sub>-Entwicklung bemerkt wurde. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther; mit Eisenchlorid gibt sie eine tiefblaue Färbung, die lange bestehen blieb. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reduziert, ebenso ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Die Analyse lieferte den Beweis, daß eine Dioxybenzoesäure entstanden war, die nach dem Schmelzpunkt und den qualitativen Reaktionen mit der Hydrochinoncarbonsäure übereinstimmt.

0·2155 g Substanz gaben 0·4299 g CO<sub>2</sub> und 0·0761 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> COOH
C .....	54·38	54·54
H .....	3·92	3·89



Nach diesem Vorversuch, der mir zeigte, daß Toluhydrochinon nach vollständiger Acetylierung zur Hydrochinoncarbonsäure oxydiert werden kann, ging ich zum Versuche der Oxydation der Homooxysalicylsäure über.

#### Homooxysalicylsäure.

Nach der Methode von K. Brunner,<sup>1</sup> nach welcher das immerhin umständliche Erhitzen im geschlossenen Rohr umgangen wird, wurden 5 g Toluhydrochinon mit 10 g Kaliumbicarbonat und 10 g Glyzerin in einem Glaskolben, der sich in einem Viktor Mayer'schen Heizapparat befand, etwa 24 bis 30 Stunden lang erwärmt, wobei durch Carbonsäure, die zum Sieden gebracht wurde, konstant die Temperatur von 180° eingehalten wurde. Um die alkalische Lösung vor Luftzutritt und dadurch vor Oxydation und Braunfärbung zu schützen, wurde während des Erhitzens Kohlensäure durch den Kochkolben geleitet und unter einem Verschuß mit Quecksilber austreten gelassen. Nach dem Abkühlen im Kohlensäurestrom wurde etwas schwefelige Säure und Wasser zugegeben und bis zur Auflösung der Mischung erwärmt. Darauf wurde die alkalische Flüssigkeit in 20 g Salzsäure (20%) gegossen und diese Lösung dann mit Äther ausgezogen; es gingen das noch unzersetzte Toluhydrochinon und die Säure in denselben über. Letztere wurde mit käuflichem, kohlen-saurem Ammon ausgezogen und die alkalische Lösung aus dem Scheidetrichter sofort in Salzsäure fließen gelassen. Es fiel die Säure fast farblos zum größten Teil aus; diese wurde abgesaugt und die noch gelöste Säure mit Äther ausgeschüttelt, wodurch die Ausbeute auf 40 bis 45% stieg. Sie zeigt die ihr charakteristische blaue Eisenreaktion.

#### Acetylierung der Säure.

Homooxysalicylsäure wurde mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht. Nach Zugabe von Eisstücken krystallisierte das Acetylprodukt aus,

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 351, 321 (1907).



das in heißem Wasser löslich ist. Die Ausbeute betrug 60 bis 70%; der Schmelzpunkt des aus Wasser krystallisierten Acetylproduktes liegt bei 129°.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurde eine abgewogene Menge mit 30 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1:2) am Rückflußkühler erwärmt, dann abkühlen gelassen und in eine Vorlage, in der 70 cm<sup>3</sup> n/10-Ammoniaklösung war, abdestilliert. Das überschüssige Ammoniak wurde dann mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert.

0.5740 g Substanz gaben ein Destillat, das zur Neutralisation 47 cm<sup>3</sup> n/10-Ammoniaklösung benötigte.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Acetyl . . . . .	34.46	34.11

Es war also das gewünschte zweimal acetylierte Produkt entstanden.

### Dioxyphthalsäure.

Je 1 g Diacetylhomooxysalicylsäure wurde mit 2.06 g Magnesiumsulfat und 120 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und auf 75 bis 80° erwärmt, bis alles sich gelöst hatte, dann 2.8 g gepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt und die Temperatur auf 85° gesteigert. Nach vollkommener Reduktion des Permanganats wurde heiß filtriert, der Braunsteinniederschlag gut gewaschen und die Säure nach Zugabe von Salzsäure aus dem Filtrat mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde abdestilliert und die zurückbleibenden Krystalle mit Salzsäure zur Abspaltung der Acetylgruppen etwa eine Stunde lang gekocht. Die salzsaure Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und dieser verdunsten gelassen. Zur Reinigung wurde die zurückbleibende Säuremenge in heißem Wasser gelöst, ein paar Tropfen Bleiacetat zugefügt — dabei fiel das Bleisalz in Flocken aus —, das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und warm filtriert. Die wässrige Lösung zeigt schöne, hellblaue

Fluoreszenz und gibt beim Verdunsten einen krystallinen Rückstand, dessen alkoholische und ätherische Lösung ebenfalls blau fluoreszieren. In Alkohol, selbst in heißem, ist die Säure schwer löslich; aus diesem umkrystallisiert, fielen tiefgelbe, glänzende Blättchen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung tiefblaue Färbung. Die Säure schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2186 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.0634 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.3885 g  $\text{CO}_2$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$
C .....	48.44	48.48
H .....	3.22	3.04

Die aus der Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge unter guter Kühlung mit Salzsäure wieder abgeschiedene Säure enthielt Krystallwasser. Lufttrocken eingewogen und dann etwa 10 Stunden über Schwefelsäure im Exsikkator stehen gelassen, zeigte sich eine Gewichtsabnahme von 17.12%; danach krystallisiert die Säure mit 2 Molekülen Krystallwasser.

#### Oxydation in wasserfreiem Aceton.

Da die Ausbeute an Säure nach der eben beschriebenen Methode nur 10 bis 15% betrug, versuchte ich die Oxydation in wasserfreiem Aceton.<sup>1</sup>

2 g acetylierte Homooxysalicylsäure wurden in 100  $\text{cm}^3$  Aceton gelöst und vorerst bei 0° 3 g gepulvertes Kaliumpermanganat in drei Portionen zugegeben. Da aber bei niedriger Temperatur keine Braunsteinabscheidung bemerkbar war, steigerte ich die Temperatur auf 30 bis 35°, wobei nach sechs bis acht Stunden vollkommene Reduktion des Permanganats eingetreten war. Nun wurde filtriert, der Niederschlag mit

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 41, 1711 (1911); siehe auch Annalen der Chemie, 373, p. 65.

60 cm<sup>3</sup> heißem Wasser geschüttelt und abermals filtriert. Zu diesem alkalischen Filtrat wurde die Acetonlösung hinzugefügt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser wurde abdestilliert und die zurückgebliebene acetylierte Säure mit Salzsäure zur Abspaltung der Acetylgruppen gekocht. Die freie Säure wurde dann aus der Lösung mit Äther ausgezogen und dieser verdunsten gelassen. Es resultierten unreine Krystalle, deren Ausbeute gegenüber der bei der früheren Methode gewonnenen so gering war, daß ich das früher beschriebene Verfahren bei späteren Oxydationen vorzog.

### Diäthylester.

Zur Charakterisierung der Säure wurde der Diäthylester dargestellt.

2 g Säure wurden mit 10 g absolutem Alkohol und 5 g konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler sechs bis acht Stunden lang erwärmt; beim Erkalten krystallisierte sofort viel aus. Die Krystalle wurden mit verdünnter Sodalösung<sup>1</sup> gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten gelbe, dicke Prismen, die in alkoholischer Lösung hellblau fluoreszieren.

Die alkoholische Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und dieser verdunsten gelassen. Es blieben Krystalle zurück, die aber durch eine schmierige Masse stark verunreinigt waren. Zur Reinigung wurden sie auf Tonplatten gestrichen, wodurch der größte Teil der Verunreinigung aufgesaugt wurde.

Der zurückbleibende Ester wurde in heißem Alkohol gelöst und über Tierkohle filtriert; nach dem Erkalten krystallisierten schwach gelblich glänzende Blättchen, die gleich den zuerst krystallisierten Prismen einen konstanten Schmelzpunkt von 133° zeigten. Die Ausbeute an reinem Ester betrug nur 15%. In alkoholischer Lösung gibt der Ester mit Eisenchlorid grüne Färbung.

<sup>1</sup> Die Sodalösung gab nach dem Übersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther nur Spuren einer unreinen Säure an diesen ab.



Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0.2575 g Ester gaben 0.1278 g H<sub>2</sub>O und 0.5351 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
C .....	56.47	56.69
H .....	5.55	5.51

F. Herrmann<sup>1</sup> hatte aus Succinylobernsteinsäureester beim Durchleiten von Luft in alkalischer Lösung eine Hydrochinondicarbonsäure erhalten und später durch Behandeln desselben Esters mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung den Diäthylester derselben Hydrochinondicarbonsäure dargestellt.<sup>2</sup>

Die durch Oxydation der Homooxysalicylsäure bei obigem Verfahren entstehende Säure als auch deren Diäthylester stimmen nun in ihren Eigenschaften mit der von Herrmann erhaltenen Hydrochinondicarbonsäure und deren Diäthylester vollkommen überein. Es muß also der aus der Homooxysalicylsäure durch Oxydation erhaltenen Dicarbonsäure auch dieselbe Konstitution zukommen wie der von Herrmann aus Succinylobernsteinsäureester erhaltenen Hydrochinondicarbonsäure.

Da nun für die letztere durch v. Bayer's Untersuchungen<sup>3</sup> festgestellt wurde, daß sie eine *p*-Dioxyterephthalsäure ist, wie auch die Bildung derselben Hydrochinondicarbonsäure bei der durch R. Heymann und W. Königs<sup>4</sup> angeführten Oxydation des monothymohydrochinondiphosphorsäuren Kaliums bestätigte, so muß die aus Toluhydrochinon durch Einführung der Carboxylgruppe entstehende Homooxysalicylsäure ein 1-Methyl-4-Methylsäurephenndiol-(2,5) sein und als identisch mit der auf p. 1033 (Nr. 25) im Ergänzungsband 2 zu Beilstein's Handbuch angeführten Toluhydrochinoncarbonsäure

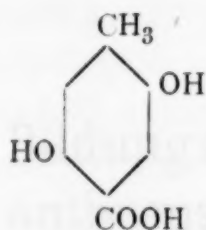
<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 10, 111 (1877).

<sup>2</sup> Annalen der Chemie, 211, 327 (1882).

<sup>3</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 19, 428 (1886).

<sup>4</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 20, 2390.

angesehen werden.<sup>1</sup> Derselben kommt also die folgende Konstitutionsformel zu:



<sup>1</sup> Dementsprechend muß im Lexikon der Kohlenstoffverbindungen von M. M. Richter, 3. Aufl., p. 797, die unter Nr. 24 als 2,5-Dioxy-1-Methylbenzol-?-Carbonsäure erwähnte Säure identisch sein mit der ebendort unter Nr. 21 angeführten 2,5-Dioxy-1-Methylbenzol-4-Carbonsäure.

angewandten Verfahren ...



Die Untersuchung ...

Zusammenfassung ...



# Über eine neue Bildungsweise des Flav-anthrens

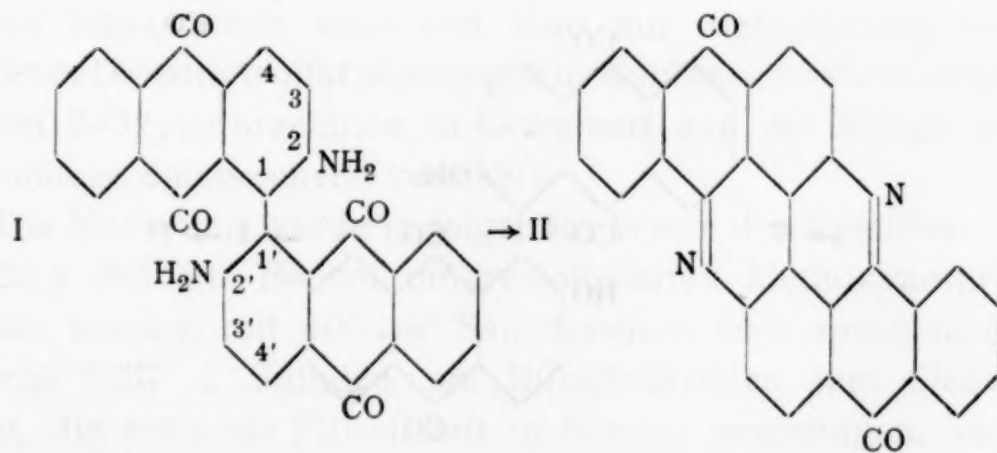
von

Erwin Benesch.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1911.)

Bekanntlich hat R. Bohn, dem man die Entdeckung der Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe verdankt, beim Verschmelzen von 2-Aminoanthrachinon mit Ätzkali unter anderem auch das durch besonders merkwürdige Eigenschaften ausgezeichnete Flavanthren aufgefunden. Durch die Untersuchungen von Scholl und seinen Mitarbeitern ist dann die Konstitution des Farbstoffes aufgeklärt und zugleich gezeigt worden, daß das 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl (I), welches bei der Synthese des Farbstoffes sowohl aus 2-Methyl-1-aminoanthrachinon<sup>1</sup> als auch aus 1,1'-Dianthrachinonyl<sup>2</sup> zuletzt durchlaufen werden muß, so leicht unter Wasserverlust in Flavanthren (II) übergeht, daß es nicht als solches gefaßt werden konnte.

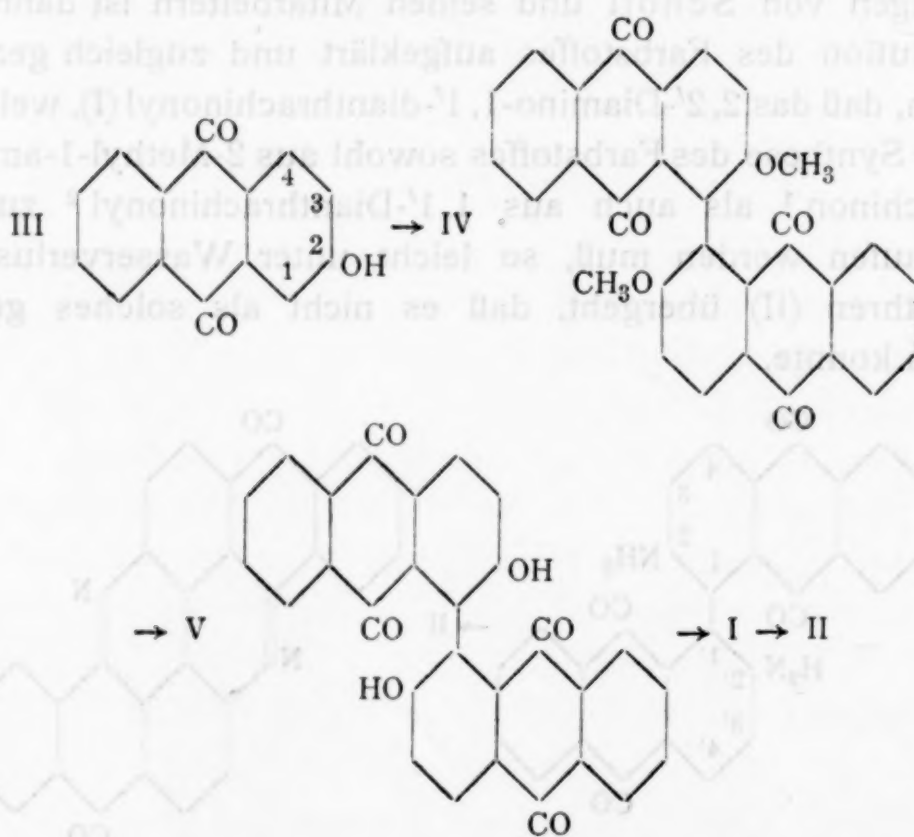


<sup>1</sup> Scholl, Berl. Ber., 40, 1691 (1907).

<sup>2</sup> Scholl und Mansfeld, Berl. Ber., 43, 1738 (1910).

Der so leicht erfolgende Übergang dieses Vorläufers in Flavanthren ließ es nun möglich erscheinen, daß sich das noch unbekannte, aber wahrscheinlich leicht zugängliche 2,2'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonyl (V) mit Vorteil für die Synthese des Farbstoffes werde verwenden lassen, obwohl der Ersatz von Hydroxyl durch  $\text{NH}_2$  in der Anthrachinonreihe, zumal in  $\beta$ -Stellung, im allgemeinen nichts weniger als ein glatt verlaufender Vorgang ist.

Ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Prof. Scholl Versuche unternommen, den Farbstoff, ausgehend vom 2-Oxyanthrachinon (III) zu synthetisieren. Diese Verbindung sollte in Form ihres schon bekannten Methyläthers über das 1-Nitro- und 1-Amidoderivat in 1-Jod-2-methoxyanthrachinon, dieses durch Erhitzen mit Kupferpulver in 2,2'-Dimethoxy-1,1'-dianthrachinonyl (IV) und letzteres nach der Verseifung zu 2,2'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonyl (V) mittels Ammoniaks in das spontan in Flavanthren (II) übergehende 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl (I) verwandelt werden, wie durch folgende abgekürzte Formulierungen veranschaulicht wird.

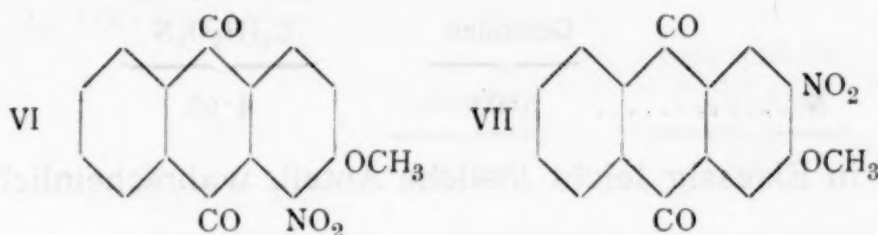


Diese Reaktionsfolge hat sich in der Tat verwirklichen lassen. Durch Nitrierung des 2-Methoxyanthrachinons erhält

man zwei isomere Mononitroderivate von den Schmelzpunkten 271 und 225° und das aus dem höher schmelzenden entstehende Dimethoxydianthrachinonyl läßt sich sowohl als solches als auch in Form seiner durch Verseifung erhältlichen Hydroxylform durch Ammoniak in Flavanthren umwandeln. Die Ausbeute an Farbstoff ist freilich minimal, so daß hinreichend Material für eine Analyse nicht gesammelt und die Identität mit Flavanthren nur auf Grund der sehr charakteristischen Eigenschaften desselben, aber so über allen Zweifel festgestellt werden konnte.

Aus dem isomeren Nitroderivate vom Schmelzpunkt 225° ließ sich Flavanthren auch nicht in Spuren gewinnen.

Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß dem Nitromethoxyanthrachinon vom Schmelzpunkt 271° die Formel VI, dem vom Schmelzpunkt 225° vielleicht die Formel VII zukommt.



#### Nitrierung des 2-Methoxyanthrachinons.

Das 2-Methoxyanthrachinon habe ich im wesentlichen nach der Vorschrift von Graebe und Bernhard<sup>1</sup> dargestellt, wobei ich fand, daß die Ausbeute beträchtlich verbessert werden kann, wenn man von dem zur Methylierung verwendeten Dimethylsulfat ebensoviel in Kubikzentimetern nimmt als von 2-Oxyanthrachinon in Gramm und die Menge der Natronlauge entsprechend vermehrt.

Die Nitrierung wurde in folgender Weise durchgeführt:

20 g des aus Benzol umkrystallisierten Methoxyanthrachinons wurden mit 400 cm<sup>3</sup> Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.37 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, die erkaltete Flüssigkeit in Wasser eingetragen, vom

<sup>1</sup> Annalen, 349, 222 (1906).



Niederschlag abfiltriert und dieser gewaschen und getrocknet. Er stellt eine Mischung zweier Isomeren dar, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eisessig getrennt werden können. Man kocht zu dem Zwecke das Rohprodukt mehrmals mit wenig Eisessig aus, bis dieser nur noch schwach gefärbt wird. Der ungelöste, beziehungsweise schwer lösliche Rückstand ist das

### 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon

und wird durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt. Gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt  $271^{\circ}$ ; Ausbeute gegen 60% vom Rohprodukt.

0.2415 g Substanz gaben  $11.4 \text{ cm}^3$  trockenen Stickstoff bei  $24^{\circ}$  und 705 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$
N .....	5.03	4.95

Der in Eisessig leicht lösliche Anteil, wahrscheinlich das

### 3-Nitro-2-methoxyanthrachinon

krystallisiert beim Erkalten des eventuell konzentrierten Filtrates und wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wenig heißem Eisessig gereinigt. Es ist etwas dunkler als das schwer lösliche Isomere und schmilzt bei  $225^{\circ}$ .

0.1973 g Substanz gaben  $9.0 \text{ cm}^3$  trockenen Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 736 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$
N .....	5.13	4.95

Die Reduktion der beiden Nitrokörper zu den entsprechenden Amidoverbindungen wurde durch Erhitzen mit wässrigem Natriumsulfid bewerkstelligt. Die Natriumsulfidlösung wurde durch Sättigen von einem Raumteil 20pro-

zentiger Natronlauge mit Schwefelwasserstoff und Versetzen dieser Flüssigkeit mit einem weiteren Raumteil 20prozentiger Natronlauge bereitet; die Nitrokörper wurden für die Reduktion durch Fällen aus konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser in amorphe Form gebracht und gut mit Wasser ausgewaschen.

### 1-Amino-2-methoxyanthrachinon.

1-Nitro-2-methoxyanthrachinon wird unter Beachtung vorstehender Bemerkungen mit Natriumsulfidlösung im Überschuß  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde unter Turbinieren bis nahe zum Sieden erhitzt. Es wird vom ziegelroten Niederschlag abfiltriert, dieser mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt  $224^{\circ}$ .

0.2006 g Substanz gaben  $10.0 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 736 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
N .....	5.61	5.53

### 3-Amino-2-methoxyanthrachinon.

Darstellung analog der des vorigen. Schmelzpunkt 218 bis  $222^{\circ}$ .

0.2133 g Substanz gaben  $11.1 \text{ cm}^3$  trockenen Stickstoff bei  $23^{\circ}$  und 715 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
N .....	5.66	5.53

### 1-Jod-2-methoxyanthrachinon.

12 g 1-Amido-2-methoxyanthrachinon werden in 180 g Vitriolöl gelöst und bei Zimmertemperatur ohne Kühlung mit Nitrose bis zur Endreaktion diazotiert. Die Flüssigkeit wird in 4 l Wasser eingerührt, von dem geringen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 7 g Jodkalium in wenig Wasser

versetzt, über Nacht stehen gelassen und dann 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Rückstand mit wässriger schwefeliger Säure gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet braune glänzende Krystalle und schmilzt bei 265°.

0.2068 g Substanz gaben 0.1339 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9O_3J$
J .....	34.99	34.89

### 3-Jod-2-methoxyanthrachinon.

Dieses analog der vorhergehenden Verbindung dargestellte und ihr äußerlich ähnliche Isomere schmilzt bei 210 bis 212°.

0.2314 g Substanz gaben 0.1495 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9O_3J$
J .....	34.91	34.89

### 2,2'-Dimethoxy-1,1'-Dianthrachinonyl (IV).

10 g 1-Jod-2-methoxyanthrachinon werden mit 8 g Kupferpulver innig gemischt, in einem von trockenem Kohlendioxyd durchströmten weiten Reagensrohr im Metallbad auf 360° erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Ein plötzliches Ansteigen der Innentemperatur ist nicht zu beobachten. An den kalten Rohrwandungen bildet sich ein Sublimat von 2-Methoxyanthrachinon. Die erkaltete, fein gepulverte Schmelze wird über Nacht mit 100 cm<sup>3</sup> Benzol stehen gelassen, das derselben rückgebildetes 2-Methoxyanthrachinon und färbende Verunreinigungen neben ganz geringen Mengen Dimethoxydianthrachinonyl entzieht. Der Hauptteil des letzteren ist im benzolunlöslichen Rückstand und wird diesem durch wiederholtes mehrstündiges Auskochen mit je 1/2 l Xylol entzogen.



Die heißen Auszüge werden mit Tierkohle behandelt, filtriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Das sich ausscheidende Produkt läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren; es löst sich darin sehr schwer und kommt, einmal in Lösung, nur langsam als gelbliches Pulver wieder heraus. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 20%. Die Verbindung schmilzt bei 346°.

0·1200 g Substanz gaben 0·3350 g CO<sub>2</sub> und 0·0398 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
C .....	76·13	75·95
H .....	3·68	3·79

Der Versuch, diese Verbindung aus dem festen 2-Methoxyanthrachinon-1-diazoniumsulfat durch Essiganhydrid und Kupferpulver zu gewinnen, mißlang; es entstand in diesem Falle fast ausschließlich 2-Methoxyanthrachinon.

Auch das 3-Jod-2-methoxyanthrachinon wurde behufs Gewinnung des 2,2'-Dimethoxy-3,3'-Dianthrachinonyls auf die oben angegebene Art mit Kupferpulver behandelt. Die Ausbeute war hierbei außerordentlich gering und betrug nur etwa 2% der Theorie. Die Analyse ergab folgende Werte:

0·1002 g Substanz gaben 0·2793 g CO<sub>2</sub> und 0·0324 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
C .....	76·02	75·95
H .....	3·62	3·79

### 2,2'-Dioxy-1,1'-Dianthrachinonyl (V).

Die Verseifung des 2,2'-Dimethoxy-1,1'-Dianthrachinonyls zum entsprechenden Phenol habe ich auf verschiedenen Wegen zu bewerkstelligen versucht. Die Methode von Stoermer<sup>1</sup> mittels Eisessig und Bromwasserstoffsäure hatte ein voll-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 41, 321 (1908).

kommen negatives Ergebnis. Dagegen erhielt ich gute Resultate durch Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid nach Hartmann und Gattermann<sup>1</sup> und verfuhr dabei in folgender Weise: 1 g Methoxyverbindung wurde mit 10 g frisch bereitetem, rasch, am besten unter Luftabschluß gepulvertem Aluminiumchlorid innig gemischt in einem weiten Reagenrohr unter Chlorcalciumverschluß in ein auf 145° erhitztes Ölbad eingeführt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gelassen. Man trägt in verdünnte Salzsäure ein, kocht zur Zerstörung komplexer Aluminiumverbindungen 1/2 Stunde, filtriert, wäscht mit Wasser neutral und kocht nun das Produkt so lange wiederholt mit verdünntem Ammoniak aus, als noch etwas in Lösung geht. Die roten Filtrate werden mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der braune Niederschlag mit heißem Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute etwa 90% der Theorie. Die Verbindung stellt trocken ein grünes Pulver dar, ist in allen Mitteln sehr wenig löslich und nicht zum Krystallisieren zu bringen. Für die Analyse mußte sie längere Zeit bei 160° getrocknet werden.

0.1234 g Substanz gaben 0.3412 g CO<sub>2</sub> und 0.0348 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
C .....	75.41	75.34
H .....	3.13	3.13

Versuche, dieses Dioxydianthrachinonyl durch Erhitzen von 2-Oxyanthrachinon mit Bleioxyd auf höhere Temperatur zu gewinnen, waren ohne Erfolg.

#### Umwandlung von 2,2'-Dioxy- und 2,2'-Dimethoxy-1,1'-dianthrachinonyl in Flavanthren.

Wie schon eingangs erwähnt, sind die bei diesem Übergang von mir erzielten Ausbeuten minimal, so daß der gelbe Farbstoff nicht isoliert, aber vermöge seiner höchst charakteristi-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 3531 (1892).

sehen Eigenschaften leicht erkannt werden kann. Es wurde zunächst versucht, das Dioxydianthrachinonyl mittels der schönen Methode von Bucherer<sup>1</sup> in das Diamidderivat, beziehungsweise dessen Anhydroverbindung, das Flavanthren zu verwandeln, aber ohne den gewünschten Erfolg.

Nach zahlreichen weiteren Mißerfolgen erhielt ich unter folgenden Bedingungen das Flavanthren in nachweisbarer Menge sowohl aus dem Dioxydianthrachinonyl als auch direkt aus dem Dimethyläther. 0.1 g des letzteren wurde mit 15 Tropfen konzentriertem Ammoniak im Rohre 24 Stunden auf 270° erhitzt. In dem gewaschenen und getrockneten Reaktionsprodukt läßt sich das Flavanthren leicht auf folgende Weise nachweisen: Man suspendiert etwas davon in siedender doppelt-normaler Natronlauge, entfernt die Flamme und streut nun in das ruhig gehaltene Reagensrohr festes Natriumhydrosulfit ein. Jedes Stäubchen erzeugt eine blaue Sphäre, deren Farbe aber rasch in Braun übergeht. Offenbar geht also zuerst das in kleiner Menge vorhandene Flavanthren in Lösung, dann das Hauptprodukt, dessen Farbe die der Flavanthrenküpe verdeckt. Bringt man in die heiße braune Flüssigkeit ein kleines Stück Baumwollzeug, am besten Satin, so färbt es sich in kurzer Zeit rein blau, da die braune Küpe keine Verwandtschaft zur Pflanzenfaser zeigt. Die blaue Färbung geht nach dem Auswaschen an der Luft in das Goldgelb des Flavanthrens über und kann in heißer doppeltnormaler Natronlauge mit oder ohne Zusatz von Natriumhydrosulfit — im letzten Falle wirkt die Faser selbst als Reduktionsmittel<sup>2</sup> — wieder hervorgerufen werden.

Als an Stelle des Dimethyläthers das Dioxydianthrachinonyl selbst in angegebener Weise mit konzentriertem Ammoniak 24 Stunden auf 270° erhitzt wurde, war der Erfolg insofern ein günstigerer, als das Reaktionsprodukt mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit eine blaue Küpe gab, deren Farbe nicht nachher durch eine andere verdeckt wurde. Die Ausbeute

<sup>1</sup> J. p. (2), 69, 49 (1904).

<sup>2</sup> Scholl, Berl. Ber., 44, 1312 (1911).



an Farbstoff war aber auch hier minimal, das Hauptprodukt ein in alkalischem Hydrosulfit unlösliches schwarzes Pulver.

Zum Schlusse wurde auch das oben angeführte isomere 2,2'-Dimethoxy-3,3'-Dianthrachinonyl in angegebener Weise mit konzentriertem Ammoniak 24 Stunden auf 270° erhitzt. Hierbei entstand keine Spur von Flavanthren.

## Über 3,4,5-Trinitroveratrol

von

**Alfons Klemenc.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1911.)

Von den beiden möglichen Trinitroveratrolen ist nur das 3,4,5-Trinitroveratrol bekannt, welches von Tieman und Matsumoto<sup>1</sup> aus 4-Nitroveratrol, von Matsumoto<sup>2</sup> aus Veratrumsäure und von Blanksma<sup>3</sup> aus 3,5-Dinitroveratrol erhalten wurde. Blanksma<sup>4</sup> hat ferner aus den Bildungsweisen und Umsetzungen die Stellung der Substituenten erschlossen.<sup>5</sup> Nach Tieman und Matsumoto bildet es weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 144 bis 145°, nach Blanksma gelbe vom Schmelzpunkt 147°.

Im folgenden sind zwei neue Bildungsweisen beschrieben, von denen die eine zugleich ein Konstitutionsbeweis ist. Bezüglich der Eigenschaften (weiße Farbe, Schmelzpunkt 144 bis 145°) habe ich dieselben Beobachtungen gemacht wie Tieman und Matsumoto.

**Bildung aus Hemipinsäure.** Bei der Nitrierung der Hemipinsäure mit rauchender Salpetersäure ohne Lösungs-

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 9, 940 (1876).

<sup>2</sup> Ebenda, 11, 131 (1878).

<sup>3</sup> Rec. trav. chim., 23, 114 (1904).

<sup>4</sup> Ebenda, 24, 313 (1905).

<sup>5</sup> Ob die dort angegebene Bildung aus 6-Nitroveratrumsäure und aus 4,5-Dinitroveratrol ein direktes Versuchsergebnis oder nur aus dem Verlauf der Nitrierung der Veratrumsäure, beziehungsweise des Veratrols erschlossen ist, ist nicht ersichtlich.

mittel<sup>1</sup> war als Nebenprodukt ein in Ammoniak unlöslicher Stoff erhalten worden, der damals nicht weiter untersucht und als möglicherweise Dinitroveratrole enthaltend angesehen wurde. Dieses Nebenprodukt bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol kleine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 143 bis 145°. Die Analyse stimmte auf ein Trinitroveratrol.

I. 0·1929 g gaben 0·2483 g CO<sub>2</sub>, 0·0415 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1885 g gaben nach Zeisel 0·2992 g AgJ.

III. 0·2316 g gaben bei 747 mm Hg und 21·5°, 31·6 cm<sup>3</sup> N über KOH 1 : 1.

Gef. C 35·10, H 2·41; OCH<sub>3</sub> 20·97; N 15·54%; ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub> =  
= C<sub>6</sub>HO<sub>6</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C 35·16, H 2·58; OCH<sub>3</sub> 22·72; N 15·39%.

Mit dem zum Vergleich aus 4-Nitroveratrol hergestellten Trinitroveratrol von Tieman und Matsmoto gab der Stoff keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Präparat aus 4-Nitroveratrol zeigte den von Tieman und Matsmoto angegebenen Schmelzpunkt 144 bis 145°. Das 4-Nitroveratrol war nach Moureu<sup>2</sup> gewonnen worden.

Die Bildung des 3, 4, 5-Trinitroveratrols aus Hemipinsäure entspricht dem auch sonst beobachteten Überwiegen der orientierenden Wirkung der Methoxylgruppen.<sup>3</sup> Da das Trinitroveratrol ein Nebenprodukt bei der Überführung der Hemipinsäure in 5, 6-Dinitro-2, 3-Dimethoxybenzoesäure ist, verdankt es wahrscheinlich einer weitergehenden Nitrierung der letzteren Säure seine Entstehung. In der Tat läßt sich die 5, 6-Dinitro-2, 3-Dimethoxybenzoesäure in 3, 4, 5-Trinitroveratrol überführen.

Bildung aus 5, 6-Dinitro-2, 3-Dimethoxybenzoesäure und Konstitution. 0·2 g 5, 6-Dinitro-2, 3-Dimethoxybenzoesäure wurden mit 5 g rauchender Salpetersäure ( $\delta = 1·52$ ) übergossen und 1 Stunde am kochenden Wasserbad reagieren gelassen. Beim Eingießen in Wasser und Um-

<sup>1</sup> Wegscheider und Klemenc, Monatshefte für Chemie, 31, 740 (1910).

<sup>2</sup> Ann. chim. phys. [7], 18, 77 (1899).

<sup>3</sup> Vgl. Wegscheider und Klemenc, Monatshefte für Chemie, 31, 712 (1910).



krystallisieren aus wässrigem Alkohol erhält man 0·03 g reines Trinitroveratrol vom Schmelzpunkt 144 bis 145°, welches mit dem Trinitroveratrol aus Hemipinsäure und aus 4-Nitroveratrol keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Diese Bildungsweise ist ein weiterer Beweis für die Konstitution dieses Trinitroveratrols, da bei dieser Reaktion die Bildung von 3,4,6-Trinitroveratrol ausgeschlossen ist.

Kristallisiert aus wässrigem Alkohol erhält man 0.05 g  
reines 2,4-Dinitroveratrol vom Schmelzpunkt 144 bis 145°, welches  
mit dem 2,4-Dinitroveratrol aus flüssigem Ammoniak aus 4-Nitro-  
veratrol keine Schmelzpunktserhöhung gab. Somit ist die  
2,4-Dinitroveratrolbildung als ein weiterer Beweis für die Kon-  
stitution dieses 2,4-Dinitroveratrols, da bei dieser Reaktion die  
Bildung von 2,4-Dinitroveratrol ausgeschlossen ist.

Die 2,4-Dinitroveratrolbildung aus 4-Nitroveratrol ist  
eine reversible Reaktion, die bei 100° im Vakuum  
abläuft. Die Umkehrreaktion wird durch Zugabe von  
flüssigem Ammoniak beschleunigt. Die Reaktion verläuft  
quantitativ.

Die 2,4-Dinitroveratrolbildung aus 4-Nitroveratrol ist  
eine reversible Reaktion, die bei 100° im Vakuum  
abläuft. Die Umkehrreaktion wird durch Zugabe von  
flüssigem Ammoniak beschleunigt. Die Reaktion verläuft  
quantitativ.

Die 2,4-Dinitroveratrolbildung aus 4-Nitroveratrol ist  
eine reversible Reaktion, die bei 100° im Vakuum  
abläuft. Die Umkehrreaktion wird durch Zugabe von  
flüssigem Ammoniak beschleunigt. Die Reaktion verläuft  
quantitativ.

Die 2,4-Dinitroveratrolbildung aus 4-Nitroveratrol ist  
eine reversible Reaktion, die bei 100° im Vakuum  
abläuft. Die Umkehrreaktion wird durch Zugabe von  
flüssigem Ammoniak beschleunigt. Die Reaktion verläuft  
quantitativ.

Die 2,4-Dinitroveratrolbildung aus 4-Nitroveratrol ist  
eine reversible Reaktion, die bei 100° im Vakuum  
abläuft. Die Umkehrreaktion wird durch Zugabe von  
flüssigem Ammoniak beschleunigt. Die Reaktion verläuft  
quantitativ.

# Über Tetra- und Pentamethylorcine

von

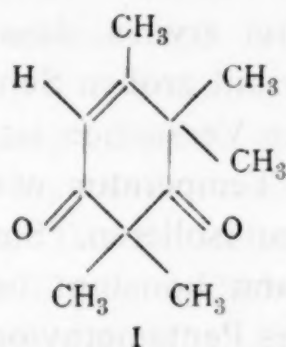
**J. Herzig, k. M. k. Akad., und F. Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 11. Mai 1911.)

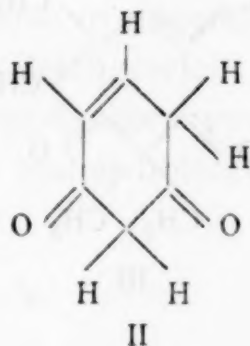
Bei der Kernmethylierung der Orcincarbonsäure<sup>1</sup> und des Orcins ist bis jetzt immer, wenn auch in quantitativ verschiedener Menge, neben anderen von Hornstein<sup>2</sup> beschriebenen Verbindungen das Tetramethylorcine (I)



erhalten worden.

Die Erklärung der Bildung dieser Verbindung machte nach den üblichen Vorstellungsweisen keine Schwierigkeiten.

Schon beim desmotropen Resorcin (II)



<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 24, 910 (1903).

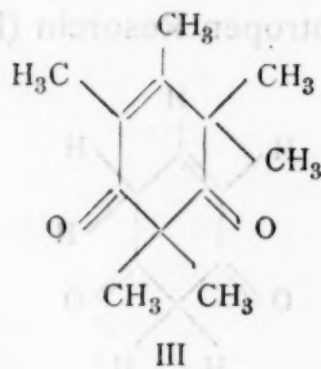
<sup>2</sup> Monatsh. f. Chemie, 27, 786 (1906).



waren Herzig und Zeisel<sup>1</sup> zur Annahme gezwungen, daß nicht nur die Wasserstoffe der entocarbonylen, sondern auch die der exocarbonylen Methylengruppe substituiert werden können. Diese Annahme konnte Henrich<sup>2</sup> durch seine schönen Versuche mit der Glutakonsäure präziser fassen und auf die negativierende Wirkung der doppelten Bindung zurückführen.

Das Tetramethylorcins ist nunmehr durch die Herstellung eines Dibromproduktes genauer charakterisiert worden. Dieses Bromprodukt ist mit verdünntem Alkali leicht spaltbar und die beiden Spaltprodukte, Fumarsäure und Diisopropylketon, machen für das Tetramethylorcins die Formel I sehr wahrscheinlich.

Es ist aber schon seinerzeit darauf hingewiesen worden, daß mit den bisher konstatierten Verbindungen die Zahl der bei der Kernmethylierung des Orcins sich bildenden Stoffe keineswegs erschöpft ist. Es war namentlich in der das Tetramethylorcins liefernden Fraktion ein Öl vorhanden, welches sich ebenfalls als methoxylfrei erwies, dessen Reindarstellung und Charakterisierung aber mit großen Schwierigkeiten verbunden war. Nach wiederholten Versuchen ist es uns gelungen, diese nahezu bei derselben Temperatur wie das Tetramethylorcins siedende Verbindung zu isolieren. Sie erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt dann konstant bei  $+8^{\circ}$  und zeigt die Zusammensetzung eines Pentamethylorcins. Die Formel konnte auch durch Darstellung eines Monobromderivates noch gestützt werden.



<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 11, 291 (1890).

<sup>2</sup> Monatsh. f. Chemie, 20, 539 (1899).

Das Entstehen der Verbindung III ist nach den oben-erwähnten Vorstellungsweisen von Herzig und Zeisel sowie Henrich ohne weiteres nicht gut zu erklären. Es bedarf hierzu einer Erweiterung in dem Sinne, daß auch der Wasserstoff der exocarbonylen Methingruppe substituiert werden kann. Danach wäre es für die Bildung der Kohlenstoffäther nur notwendig, daß das mit dem Wasserstoff verbundene Kohlenstoffatom unmittelbar an eine Carbonylgruppe angrenzt und die bevorzugte Rolle der m-Dioxybenzole würde nur darin bestehen, daß diese durch ihre desmotrope Umlagerung sehr leicht Carbonylgruppen bilden können.

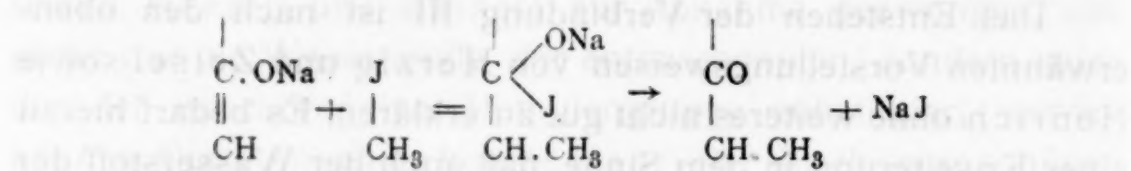
Die Erklärung des Mechanismus der Bildung der Kohlenstoffäther ist heute bei der Fülle des vorliegenden Materials nicht mehr ganz leicht. Ein einheitliches Prinzip ist a priori schon deshalb nicht wahrscheinlich, weil verschiedene Methoden vorliegen, welche untereinander in bezug auf den Verlauf der Reaktion nicht vergleichbar sind. In manchen Fällen ist die primäre Bildung der Enolform und der Übergang in die Ketoform erwiesen (Dimroth<sup>1</sup>), in anderen wahrscheinlich gemacht (Henrich<sup>2</sup>). Beim Phloroglucin und Orcin sind die Sauerstoffäther sehr stabil und lagern sich unter keinen Umständen in die Kernhomologen um. Das Entstehen von Sauerstoffäthern und ihre Umlagerung in Kohlenstoffäther ist also beim Phloroglucin und Orcin sehr unwahrscheinlich. Auch beim Anthrahydrochinon verwirft Kurt H. Meyer<sup>3</sup> diese Annahme. Andererseits liegen die Gründe, welche den letztgenannten Autor bewogen haben, in der alkalischen Lösung nur das Sauerstoffsalz (Enolform) anzunehmen, weder beim Phloroglucin noch beim Orcin vor. Man kann also in unserem Falle ganz gut in der alkalischen Lösung ein Gleichgewicht zwischen allen möglichen Sauerstoff- und Kohlenstoffsalzen voraussetzen und hat dann die Wahl zwischen der bisher üblichen Vorstellungsweise und der nach Michael-Nef:

---

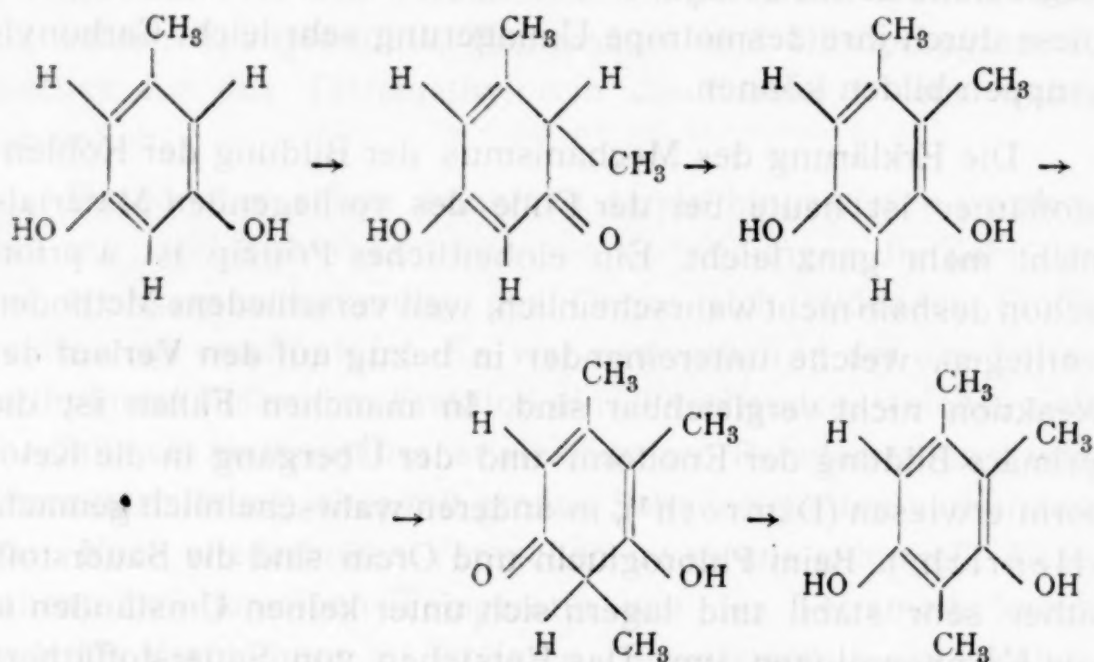
<sup>1</sup> Berl. Ber., 41, 4013 (1908).

<sup>2</sup> Ann. Chem. Pharm., 376, 121 (1910).

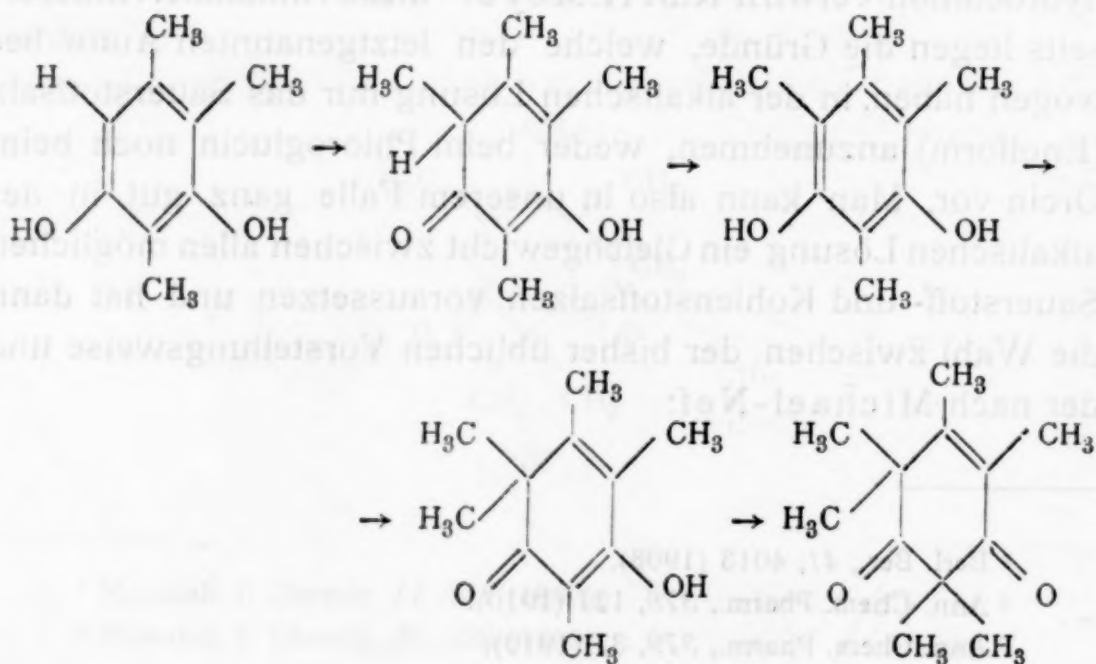
<sup>3</sup> Ann. Chem. Pharm., 379, 37 (1910).



Die Bildung des Pentamethylorcsins kann nach Michael-Nef ganz glatt erklärt werden, wenn während der Reaktion Wanderung der doppelten Bindung angenommen wird.

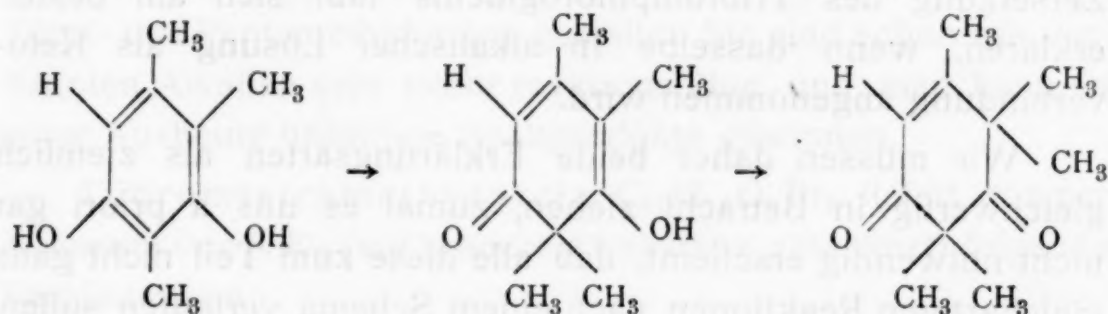


In diesem Momente soll nun die doppelte Bindung wandern.





Geht die Reaktion ohne Wanderung der doppelten Bindung weiter, so gelangt man zum Tetramethylorcin, welches nicht weiter methylierbar sein kann.



Wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen ist, entspricht diese Folgerung den Tatsachen. Das neben dem Pentamethylorcin entstehende Tetramethylorcin ist auch mit wässrigem Kali und Jodmethyl nicht weiter methylierbar, bleibt vielmehr unverändert. Bei der Bildung des Pentamethylorcins ist also das Tetramethylorcin als Zwischenprodukt ausgeschlossen. Die Erklärung dieser Beobachtung bietet aber auch nach der alten Auffassung keine Schwierigkeiten. Die bereits publizierten Erfahrungen bei der Flavellagsäure<sup>1</sup> und beim Morin<sup>2</sup> haben gezeigt, daß unter Umständen das ursprünglich sehr leicht und rasch reagierende Wasserstoffatom durch die Häufung der substituierten Methylgruppen mehr oder weniger reaktionsunfähig wird. Wir möchten noch hinzufügen, daß ein ähnlicher noch viel charakteristischerer Fall beim Quercetin von dem einen von uns beobachtet, aber noch nicht publiziert wurde.

Zusammenfassend möchten wir daher folgendes bemerken. Die Verhältnisse beim Orcin und Phloroglucin lassen sich nach Michael-Nef ebenso erklären wie nach der erweiterten alten Auffassungsweise. Andererseits läßt sich aber im Falle des Phloroglucins und Orcins gegen das präformierte Vorhandensein der Ketonsalze in der alkalischen Lösung kein experimentell begründeter Einwand erheben, ja in manchen Fällen können wir diese Annahme vorläufig nicht gut entbehren. Es sei z. B. an das ver-

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 31, 819 (1910).

<sup>2</sup> Monatsh. f. Chemie, 30, 527 (1909).

schiedene Verhalten des Tribromphloroglucins einer- und der bromierten Phloroglucinäther andererseits gegen verdünntes Kali erinnert. Diese Verschiedenheit sowie der ganze Verlauf der Zersetzung des Tribromphloroglucins läßt sich am besten erklären, wenn dasselbe in alkalischer Lösung als Keto-Verbindung angenommen wird.

Wir müssen daher beide Erklärungsarten als ziemlich gleichwertig in Betracht ziehen, zumal es uns a priori gar nicht notwendig erscheint, daß alle diese zum Teil nicht ganz gleichartigen Reaktionen nach einem Schema verlaufen sollen. Bei der sonstigen Verschiedenheit der in Reaktion tretenden Stoffe ist es sogar nicht unwahrscheinlich, daß der feinere Mechanismus der Reaktionen verschieden sein wird.

Es wäre aber sehr wichtig und interessant, auch experimentell den Spuren von Nef zu folgen. Wir denken namentlich an die Substanzen, welche sich bisher als selbst in wässriger alkalischer Lösung im Kern schlecht methylierbar erwiesen haben. Es ist beispielsweise nicht unmöglich, daß der bis jetzt in dieser Richtung bestehende Unterschied zwischen Resorcin und Orcin bei Anwendung von festem Ätzkali verschwinden wird.

In bezug auf die Verhältnisse, unter denen sich die Bildung des Tetra- und Pentamethylorcins abspielt, soll folgendes bemerkt werden: Bei der normalen, bereits publizierten Operationsweise in methyl- oder äthylalkoholischer alkalischer Lösung läßt die Ausbeute an diesen Verbindungen sehr viel zu wünschen übrig. Viel besser ist sie bei der Methylierung in wässrig alkalischer Lösung, doch prävaliert hierbei das Pentamethylorcin. In bezug auf die Einzelheiten sei auf die nachfolgende Abhandlung von Herzig und Erthal verwiesen.

Im Gegensatz zum vollkommen gesättigten Hexamethylphloroglucin, welches gegen Brom bei gewöhnlicher Temperatur resistent ist, sind die Orcinderivate substituierbar, und zwar entstehen Dibromtetramethyl- und Monobrompentamethylorcin. Eine glatte Addition ist nicht konstatierbar, weil selbst unter Kühlung schon in den allerersten Anfängen der Einwirkung sich Bromwasserstoff abspaltet. Es ist aber deshalb

doch nicht unmöglich, ja sogar vielleicht wahrscheinlich, daß die Substitution in Form der Addition und sofortiger Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich geht.

Interessant hat sich die Zersetzung der Bromderivate des Tetra- und Pentamethylorcins gestaltet. Sie sind schon mit verdünnten Alkalien sehr leicht reaktionsfähig und man kann in guter Ausbeute bromfreie Spaltprodukte gewinnen.

Dibromtetramethylorcin  $C_{11}H_{14}O_2Br_2$  liefert in einer Ausbeute von 95% (auf bromfreie Substanz gerechnet) folgende Verbindungen:

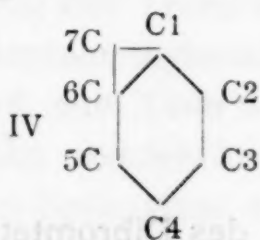
1. Eine einbasische gesättigte Säure von der Formel  $C_{11}H_{16}O_4$ , so daß das Kohlenstoffskelett des Ausgangsmaterials erhalten bleibt.

2. Diisopropylketon  $C_7H_{14}O$  und Fumarsäure  $C_4H_4O_4$ . Diese beiden Substanzen ergeben also wieder das Kohlenstoffskelett des ursprünglichen Bromderivates.

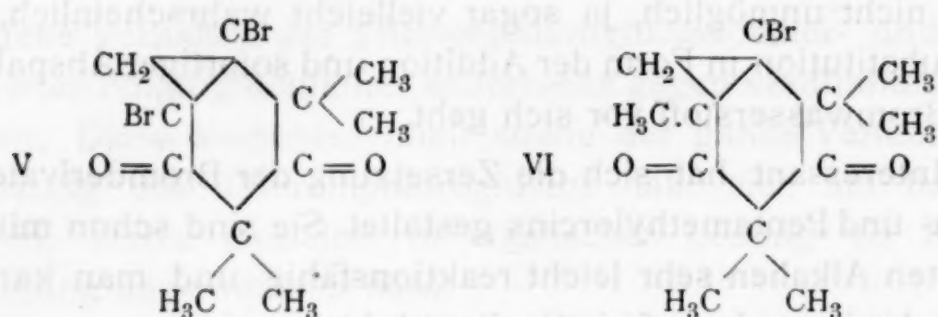
Einfacher gestaltet sich die Zersetzung des Monobrompentamethylorcins  $C_{12}H_{17}O_2Br$ , indem sich ein alkal unlösliches neutrales Öl von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{18}O_3$  bildet, und zwar in einer Ausbeute von 73%, auf bromfreie Substanz gerechnet.

Die Versuche zur Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen mußten bei der Kostbarkeit des Materials mit geringen Mengen und daher mit großer Vorsicht ausgeführt werden.

Die Erklärung dieser Spaltung schien uns am einfachsten, wenn wir die Bromverbindungen als Derivate des Norcarans IV auffassen würden, so daß ihnen die Konstitutionsformeln V und VI zukommen müßten.

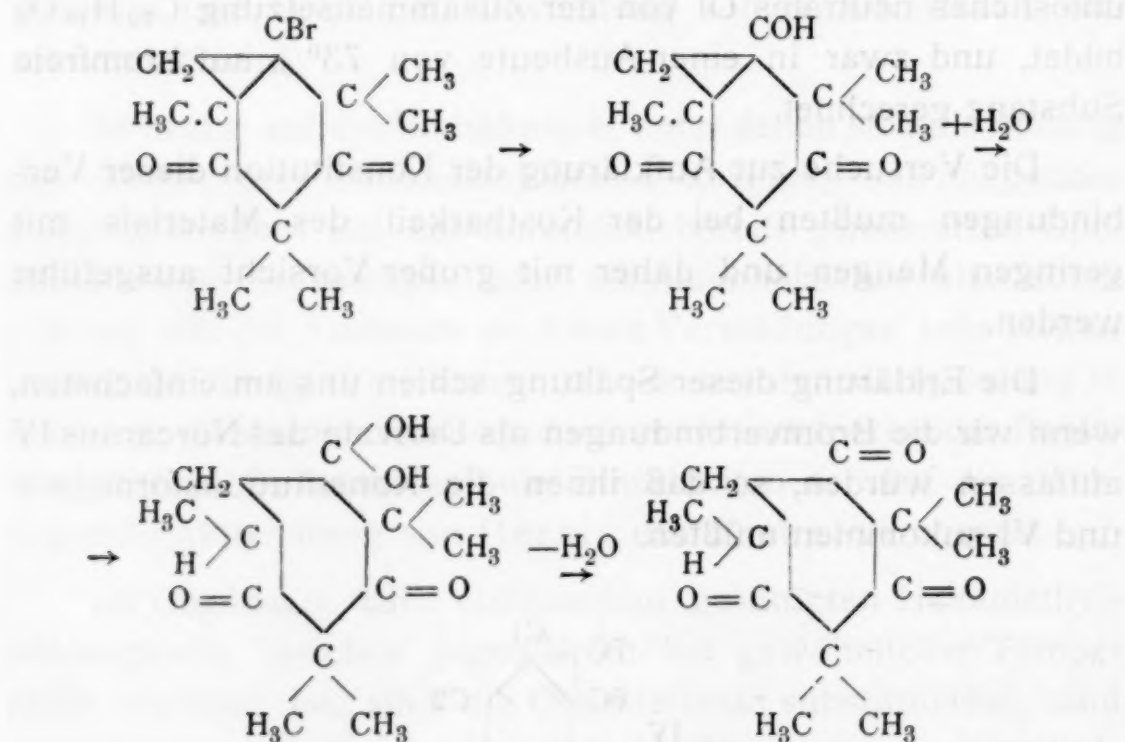




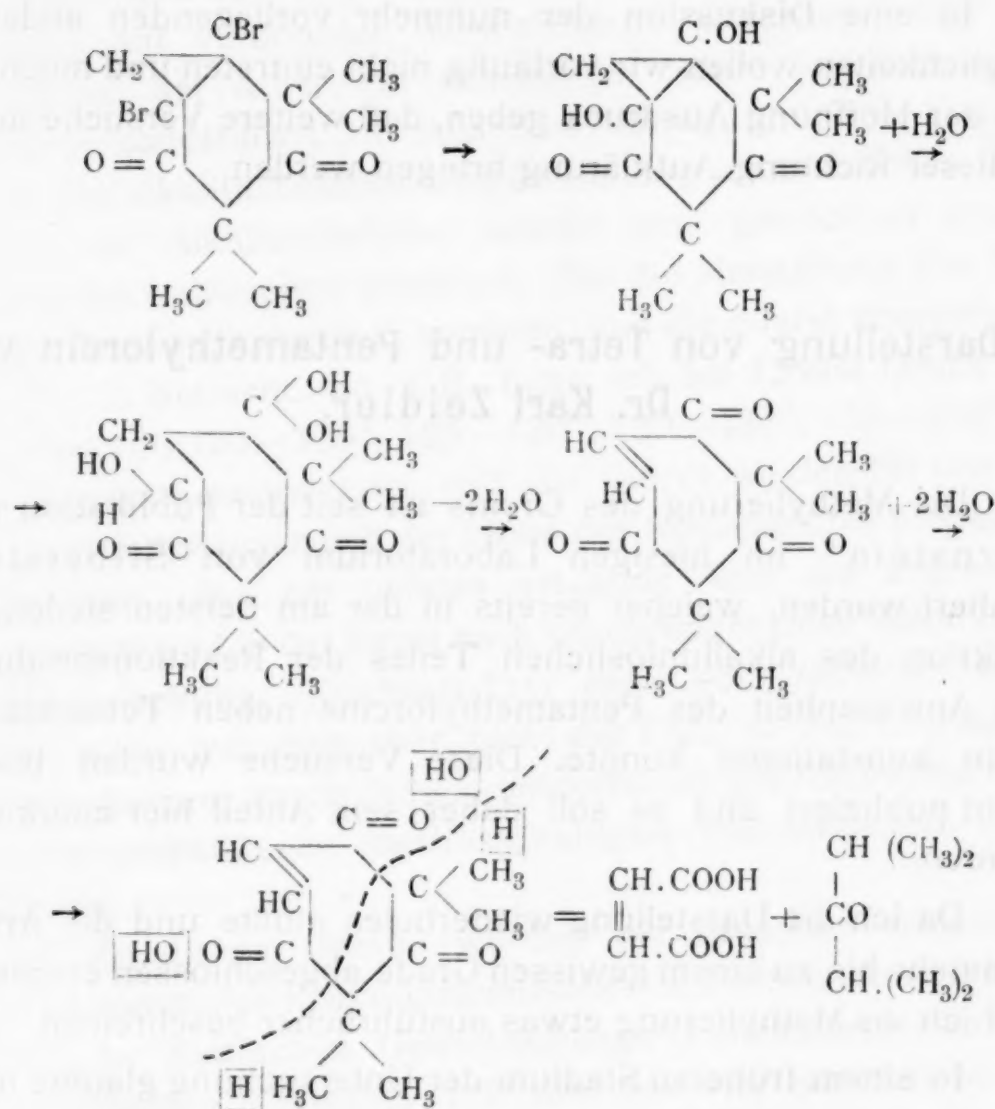


Das Norcaran, welches nach den klassischen Arbeiten von Baeyer den Stammkohlenwasserstoff des Carons darstellt, ist in seinen Derivaten synthetisch und analytisch sehr gründlich von Buchner studiert worden. In der oft beobachteten Sprengung des Trimethylenringes zwischen 1, 6, beziehungsweise 1, 7 liegt die Möglichkeit vor, die oben beschriebenen Umwandlungen und Zersetzungen klarzustellen. Wir wollen hier nur zwei Beispiele erwähnen, und zwar:

I. Die Umwandlung des Monobrompentamethylorcins in den Körper  $C_{12}H_{18}O_3$



II. Die Zersetzung des Dibromtetramethylorcins in Diisopropylketon und Fumarsäure



Auch die Bildung der einbasischen gesättigten Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  ist sehr leicht und einfach zu erklären. Trotzdem können wir diese Auffassung vorläufig nicht aufrecht halten angesichts einer Tatsache, welche wir erst in der letzten Zeit konstatiert haben. Bei der Reduktion des Dibromtetramethylorcins mittels Zink und Essigsäure müßte man nach der oben erwähnten Erklärungsweise entweder ein Norcaranderivat oder, je nach dem Ort der Spaltung des Trimethylenringes, entweder einen Hexa- oder einen Heptamethylenabkömmling erwarten. Der Versuch ergab aber, daß, zum Teile wenigstens, das Tetramethylorcins wiedergewonnen werden konnte. Darnach würde also bei der Reduktion unter Sprengung des Trimethylenringes eine Verbindung mit einer doppelten Bindung entstehen, was wohl nicht wahrscheinlich ist.

In eine Diskussion der nunmehr vorliegenden anderen Möglichkeiten wollen wir vorläufig nicht eintreten und möchten nur der Hoffnung Ausdruck geben, daß weitere Versuche auch in dieser Richtung Aufklärung bringen werden.

### I. Darstellung von Tetra- und Pentamethylorcine von Dr. Karl Zeidler.

Die Methylierung des Orcins ist seit der Publikation von Hornstein<sup>1</sup> im hiesigen Laboratorium von Silberstein studiert worden, welcher bereits in der am tiefsten siedenden Fraktion des alkaliunlöslichen Teiles der Reaktionsprodukte die Anwesenheit des Pentamethylorcins neben Tetramethylorcine konstatieren konnte. Diese Versuche wurden bisher nicht publiziert und es soll daher sein Anteil hier anerkannt werden.

Da ich die Darstellung wiederholen mußte und die Arbeit nunmehr bis zu einem gewissen Grade abgeschlossen erscheint, will ich die Methylierung etwas ausführlicher beschreiben.

In einem früheren Stadium der Untersuchung glaubte man, es sei vorteilhafter von der Orcincarbonsäure auszugehen und Methylalkohol als Lösungsmittel zu gebrauchen. Es zeigte sich aber, daß sich hierbei weder in bezug auf Quantität noch auf Qualität nennenswerte Vorteile ergeben. Aus Bequemlichkeit bin ich daher vom Orcin ausgegangen und habe als Lösungsmittel Äthylalkohol angewendet.

40 g Na wurden in 600 cm<sup>3</sup> absolutem Äthylalkohol gelöst, 50 g Orcin hinzugefügt, durch den Rückflußkühler nach und nach 275 g Jodmethyl, gelöst in 100 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol, hineingeschüttet und mit 50 cm<sup>3</sup> Alkohol nachgespült. Nach vierzigstündigem Kochen wurde das überschüssige Jodmethyl im Wasserbad abdestilliert, die neutrale Lösung mit Ätzkali alkalisch gemacht, mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, aus-

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 27, 786 (1906).



geäthert und der Äther abdestilliert. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert, der Äther mit schwefliger Säure gewaschen und hierauf abdestilliert. Die Ausbeute betrug für 100 g Orcin 85 bis 95 g alkaliunlösliches und 25 bis 35 g alkalilösliches Öl.

Das Alkaliunlösliche wurde nun getrocknet und im Vakuum fraktioniert destilliert. Für die Herstellung des Tetra- und Pentamethylorcins kommen nur die zuerst übergehenden Teile in Betracht. So z. B. hatte ich bei 12 mm Druck Fraktionen von 120—125°, 125—130°, 130—135°, 135—140° usw. und konnte nachweisen, daß der Gehalt an den für uns wertvollen Substanzen mit der Höhe des Siedepunktes proportional abnimmt. Die am tiefsten siedende und die angrenzende Fraktion sind in der Regel nach wiederholter Destillation in einer Kältemischung (Kochsalz-Eis) ganz oder teilweise erstarrt. Bisweilen war dies aber nicht der Fall, so daß man zur Entmethylierung durch Jodwasserstoffsäure greifen mußte, um die noch vorhandenen methoxylhaltigen Verbindungen zu entfernen.

Zu diesem Behufe wurden die gesamten tiefsiedenden Fraktionen des Reaktionsgemisches in Partien von 20 bis 50 g mit der fünffachen Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1.7 drei bis vier Stunden im Ölbad gekocht. Als Rückflußvorrichtung wurde teils ein Winsingerkühler benützt, teils ein gerader Kühler, aus dem das sich bildende Jodmethyl von Zeit zu Zeit durch ein eingestecktes dünnes Glasrohr weggeblasen wurde. Später wurde ein heberartig gebogenes Glasrohr so in den Kühler eingehängt, daß der Jodmethyldampf von selbst hinaufdringen, sich kondensieren und hinaustropfen konnte.

Das Ende der Reaktion zeigte sich dadurch an, daß keine Emulsion von Jodmethyl und Jodwasserstoff im Kühler zu sehen war. Nach diesem Zeitpunkte wurde das Kochen noch vorsichtshalber eine Stunde fortgesetzt. Nach dem Erkalten ließ sich das Öl von der Jodwasserstoffsäure im Scheidetrichter trennen, so daß eine Regenerierung der Jodwasserstoffsäure durch einfache Destillation möglich war. Das bei der Regenerierung konstant siedende Destillat wurde zur neuerlichen Ver-

wendung mit konzentriertem Jodwasserstoff auf das spezifische Gewicht 1.7 gebracht.

Das entmethylierte Produkt wurde in einen kalilöslichen und -unlöslichen Teil geschieden. Der kaliunlösliche Teil konnte schon nach einmaliger Destillation (118 bis 124° [15 mm] mit kleinem Vor- und Nachlauf) in der Kältemischung zum vollkommenen Erstarren gebracht werden. Beim Impfen mit Tetramethylorcin krystallisierte das Öl teilweise schon bei Zimmertemperatur aus.

Das in der Kältemischung feste Gemisch beider Substanzen wurde unter Kühlung (Kochsalz-Eis) abgesaugt. Nach und nach auf Zimmertemperatur gebracht, schmolz ein Teil des Trichterinhaltes und wurde abgesaugt, während ein kleiner Anteil fest zurückblieb. Aus dem bei Zimmertemperatur festbleibenden Teil konnte man durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol reines Tetramethylorcin vom Schmelzpunkte 60 bis 63° erhalten.

Das bei Zimmertemperatur aufgetaute Öl wurde neuerdings destilliert und ausgefroren, wobei wieder etwas Tetramethylorcin zurückblieb. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis schließlich bei Zimmertemperatur kein fester Bestandteil zurückblieb.

In den Fällen, wo in der Kältemischung direkt ohne vorhergehende Entmethylierung ein Ausfrieren stattfand, wurden die Krystalle in der Kälte abgesaugt und, wie oben geschildert, in Tetra- und Pentamethylorcin geschieden. Der nicht ausgefrorene Teil wurde dann erst entmethyliert und wie oben weiter behandelt.

Auf diese Weise wurde also eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Substanz erhalten, die beim Abkühlen erstarrte und bei dreimaliger Wiederholung jedesmal konstant bei + 8° ihren Schmelzpunkt hatte. Im Vakuum destilliert zeigt der Körper eine vollständig konstante Siedetemperatur, und zwar bei 118° (Druck = 12 mm).

I. 0.1506 g Substanz gaben 0.4088 g Kohlendioxyd und 0.1289 g Wasser.

II. 0.1874 g Substanz gaben 0.5076 g Kohlendioxyd und 0.1587 g Wasser.

Gefunden: I. 74.03% C, II. 73.87% C; I. 9.51% H, II. 9.41% H.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> berechnet: 74.23% C, 9.28% H.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab folgendes Resultat:

- I. 0·0159 g Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 88 mm.
- II. 0·0148 g Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 82 mm (Konstante 1060).

Gefunden: I.  $m = 191\cdot5$ , II.  $m = 191\cdot3$ .

$C_{12}H_{18}O_2$  berechnet:  $m = 194$ .

Diesen Daten, welche von Silberstein herrühren, habe ich folgende hinzuzufügen:

Den Siedepunkt des reinen Pentamethylorcins fand ich bei  $120^\circ$  (12 mm).

Die Analysen lieferten mir folgende Werte:

- I. 0·1596 g Substanz gaben 0·4336 g Kohlendioxyd und 0·1383 g Wasser.
- II. 0·1955 g Substanz gaben 0·5301 g Kohlendioxyd und 0·1619 g Wasser.

Gefunden: I.  $74\cdot09\%$  C, II.  $73\cdot95\%$  C; I.  $9\cdot63\%$  H, II.  $9\cdot20\%$  H.

$C_{12}H_{18}O_2$  berechnet:  $74\cdot23\%$  C,  $9\cdot28\%$  H.

Zusammenfassend möchte ich hervorheben, daß die Ausbeute in qualitativer und quantitativer Beziehung sehr viel zu wünschen übrig läßt. Die Fraktionen, welche die für uns wertvollen Bestandteile enthalten, bildeten im besten Falle den dritten Teil des alkaliunlöslichen Reaktionsproduktes. In qualitativer Beziehung aber waren diese Fraktionen sehr verschieden. Bisweilen ließen sich nämlich Tetra- und Pentamethylorcin direkt durch Ausfrieren gewinnen, während manchmal eine Entmethylierung vorausgehen mußte. Durch diese Operationen hat sich die Ausbeute wieder verringert, so daß im Maximum an Tetra- und Pentamethylorcin nur  $10\%$  des gesamten Reaktionsproduktes gewonnen wurden.

Eine qualitativ und quantitativ vorteilhaftere Methode war daher für die weiteren Studien dringend geboten.

Beim Phloroglucin haben nun Herzig und Erthal<sup>1</sup> gefunden, daß die Methylierung in wässriger Lösung vor der

---

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 31, 827 (1910).



in alkoholischer den Vorteil bietet, daß vorzugsweise Hexamethylphloroglucin entsteht und auch daß vom Penta- durch Behandlung mit wässerigem Kali und Jodmethyl leicht zum Hexamethylphloroglucin zu gelangen sei. Es lag daher sehr nahe, auch beim Orcin die Einführung der Methylgruppen in wässriger Lösung zu versuchen.

In bezug auf die Details sei auf die nachfolgende Publikation von Herzig und Erthal verwiesen. Hier soll nur konstatiert werden, daß in der wässrigen Alkylierung des Orcins in der Tat eine quantitativ viel bessere Methode zur Herstellung von Tetra- und Pentamethylorcins vorliegt. Allerdings prävaliert immer das Pentamethylorcins, so daß für die Herstellung des Tetramethylorcins sich vielleicht die alkoholische Methylierung doch noch immer besser empfiehlt.

Der Versuch zur Herstellung von Pentamethyl- aus Tetramethylorcins in wässriger alkalischer Lösung ergab aber ein negatives Resultat.

## II. Dibromtetramethylorcins und dessen Zersetzung mit Kali von Dr. Karl Zeidler.

Bevor ich zur Darstellung des Bromderivates übergehe, möchte ich konstatieren, daß schon Silberstein diese Verbindung erhalten und deren Zusammensetzung nachgewiesen hatte.

7 g Tetramethylorcins, gelöst in 21 g Tetrachlorkohlenstoff, werden in der Kälte mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff ( $1 \text{ cm}^3$  Brom in  $10 \text{ cm}^3$  Tetrachlorkohlenstoff) versetzt. Schon bei Zusatz von  $1.4 \text{ cm}^3$  Bromlösung (zirka  $= 0.41 \text{ g}$  Brom) trat schwache Bromwasserstoffentwicklung auf. Es findet also keine glatte Addition statt. Außerdem wurden bis zur vollständigen Bromierung ungefähr 14 g Brom verbraucht, während bei Addition von zwei Brom nur zirka 7 g Brom hätten verbraucht werden müssen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol wurde der Schmelzpunkt bis auf  $79.5^\circ$  (Silberstein  $71.5^\circ$ ) gebracht. Die Analyse ergab, daß wir es mit einem Dibromprodukt des Tetramethylorcins zu tun haben.

- I. 0·1760 g Substanz gaben 0·2509 g Kohlendioxyd und 0·0656 g Wasser. (Silberstein.)  
 II. 0·2198 g Substanz gaben 0·3146 g Kohlendioxyd und 0·0896 g Wasser. (Zeidler.)  
 III. 0·2293 g Substanz gaben mit Kalk 0·2530 g Bromsilber. (Silberstein.)  
 IV. 0·3165 g Substanz gaben nach Carius 0·3498 g Bromsilber. (Zeidler.)

Gefunden: I. 38·88% C, II. 39·04% C; I. 4·14% H, II. 4·53% H;  
 III. 46·96% Br, IV. 47·03% Br.

$C_{11}H_{14}O_2Br_2$  berechnet: 39·06% C, 4·14% H, 47·33% Br.

Die Krystalle konnten aus Petroläther in meßbarer Form erhalten werden. Herr Hofrat v. Lang, dessen Liebenswürdigkeit ich die Messung verdanke, teilt hierüber folgendes mit:

»Krystallsystem monoklinisch.

$$a : b : c = 0·7243 : 1 : 0·9614$$

$$ac = 96^\circ 18'$$

Beobachtete Formen: 001, 110, 011, 101,  $\bar{1}02$ ,  $\bar{2}01$ ,  $\bar{1}32$

	Gerechnet:	Beobachtet:
$101 \cdot 001 =$	49° 36'	*49° 36'
$001 \cdot \bar{1}02 =$	36 6	36 18
$\bar{1}02 \cdot \bar{2}01 =$	39 20	39 24
$\bar{2}01 \cdot \bar{1}0\bar{1} =$	56 58	—
$110 \cdot \bar{1}\bar{1}0 =$	73 36	*73 36
$011 \cdot 001 =$	45 27·5	45 40
$011 \cdot 0\bar{1}1 =$	90 55	91 4
$110 \cdot 001 =$	84 58	—
$110 \cdot 011 =$	60 45	—
$\bar{1}\bar{1}0 \cdot 101 =$	48 28	*48 28
$101 \cdot 011 =$	62 58	63 14
$011 \cdot \bar{1}32 =$	24 27	24 17
$\bar{1}32 \cdot \bar{1}10 =$	44 7	43 58
$011 \cdot \bar{1}\bar{1}0 =$	68 34	68 26
$\bar{1}\bar{1}0 \cdot \bar{2}01 =$	41 34	41 28
$\bar{2}01 \cdot \bar{1}32 =$	62 18	62 18

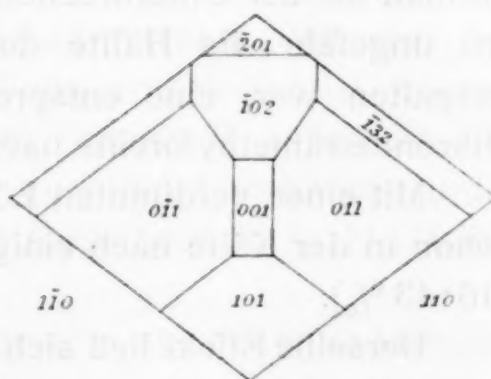


Fig. 1.

	Gerechnet:	Beobachtet:
$\bar{1}10 \cdot \bar{1}02 =$	$68^\circ 4'$	—
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1}32 \cdot \bar{1}02 = \\ \bar{1}32 \cdot \bar{1}3\bar{2} = \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 53 \quad 4 \\ 106 \quad 8 \end{array}$	$\begin{array}{l} — \\ — \end{array}$
$\bar{1}32 \cdot 001 =$	$60 \quad 57$	—

Ein Spaltungsstück nahezu parallel einer Fläche 100 zeigte eine optische Achse in der Mitte des Gesichtsfeldes, eine zweite am Rande und dementsprechend die Achsenebene parallel der Symmetrieebene. Der optische Charakter ist negativ und die Doppelbrechung sehr stark; ebenso die Dispersion der optischen Achse in der Mitte. Die Krystalle sind prismenförmig durch das Vorherrschen der Form 110.

Die nächsten Versuche galten der Zersetzung dieses Bromderivates.

Vorversuche zeigten, daß mit Wasser allein in der Kälte auch innerhalb von acht Tagen keine Bromabspaltung stattfindet.

Mit Wasser in der Kochhitze geht eine Abspaltung vor sich, aber sehr langsam, und je näher man der vollkommenen Zersetzung kommt, um so träger; so z. B. waren nach zweistündigem Kochen 24% Br, nach sechsstündigem Kochen 28% Br und endlich nach zwölf Stunden 31% Br abgespalten. Diese langsame Bromabspaltung geht nicht selektiv vor sich, da man bei der Unterbrechung der Zersetzung in dem Moment, wo ungefähr die Hälfte der vorhandenen Menge Brom abgespalten war, eine entsprechende Menge des unzersetzten Dibromtetramethylorcins nachweisen konnte.

Mit einer verdünnten Lösung von Ätzkali (0.2%) wird schon in der Kälte nach einigen Tagen alles Brom abgespalten (46.43%).

Derselbe Effekt ließ sich schon nach drei Stunden erzielen, wenn die gleiche Konzentration der Ätzkalilösung in der Kochhitze angewendet wurde und die Krystalle vorher in etwas Alkohol gelöst wurden.

Zwei weitere Versuche wurden ohne jede Anwendung von Alkohol mit wässriger Lauge angestellt zum Behufe der



Konstatierung, ob bei dieser Zersetzung Kohlensäure abgespalten wird oder nicht. Die Bestimmung der Kohlensäure geschah nach der gewöhnlichen direkten Methode und wurde vorerst selbstverständlich der Carbonatgehalt der zur Anwendung kommenden Menge wässriger Lauge ermittelt. Nach dreistündigem Kochen wurde angesäuert und die Menge der Kohlensäure neuerdings bestimmt.

Das Resultat dieser beiden Versuche war folgendes:

I. 0.7414 g Substanz + 400 cm <sup>3</sup> 0.2prozentiger KOH-Lösung	gaben 0.0295 g Kohlendioxyd,
400 cm <sup>3</sup> 0.2prozentiger KOH-Lösung	gaben 0.0070 g Kohlendioxyd,
<hr/>	
0.7414 g Substanz	gaben 0.0225 g Kohlendioxyd.
II. 0.5075 g Substanz + 250 cm <sup>3</sup> 0.4prozentiger KOH-Lösung	gaben 0.0208 g Kohlendioxyd,
250 cm <sup>3</sup> 0.4prozentiger KOH-Lösung	gaben 0.0080 g Kohlendioxyd,
<hr/>	
0.5075 g Substanz	gaben 0.0128 g Kohlendioxyd.

Wie aus diesen Resultaten zu ersehen ist, ist die Menge der abgespaltenen Kohlensäure gering (beispielsweise verlangen 0.5075 g [Versuch II] für ein Molekül Kohlensäure 0.0661 g).

Die nachgewiesene Menge kann entweder als durch Versuchsfehler verursacht oder von einer geringfügigen sekundären Reaktion herrührend angesehen werden. Daß aber bei dieser Reaktion vollkommene Spaltung eingetreten ist, konnte nachgewiesen werden, indem bei Versuch II außerdem die Menge des abgespaltenen Broms quantitativ bestimmt wurde. Die Bestimmung ergab 46.81% Br (berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 47.38% Br).

Durch den Nachweis, daß keine oder nur minimale Mengen von Kohlensäure sich bei dieser Reaktion abspalten, war das Studium dieser Zersetzung aussichtsreicher geworden, da man in den Zersetzungsprodukten mit Recht das gesamte Kohlenstoffskelett der Verbindung erwarten konnte.

Die Zersetzung geschah in folgender Weise:

Je 10 g Dibromtetramethylorcin wurden durch drei Stunden mit 2.5 l einer 0.4prozentigen wässerigen Kalilauge behandelt. Zunächst machte sich bei der Zersetzung ein campherartiger Geruch bemerkbar, der von einem Spaltprodukt herrührt, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Etwa zwei Drittel Flüssigkeit wurden abdestilliert und der flüchtige Teil der Zersetzungsprodukte untersucht. Wir wollen diesen Teil A nennen und werden auf denselben noch zurückkommen.

Die beim Destillieren zurückbleibende Lösung wurde, nach dem Erkalten, mit Kohlensäure neutralisiert und ausgeäthert. Dabei ging nur eine sehr geringe Menge in den Äther, die beim Abdestillieren als schmierige Masse hinterblieb. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und abermals ausgeäthert, aber die Reaktionsprodukte erwiesen sich als in Äther schwer löslich. Infolgedessen wurde das Ganze nach dem Ausäthern noch einige Tage in dem bekannten von Schacherl herührenden Apparat mit Äther behandelt. Aus dem Äther sind nach dem Abdestillieren und Abdunsten schöne weiße Krystalle erhalten worden, die vorerst noch etwas verschmiert waren. Die Ausbeute war roh aus 44 g Bromderivat gegen 18.5 g, d. i. also im ganzen 42% des Bromproduktes (auf bromfreie Substanz berechnet gegen 78.9%).

Die Krystalle erwiesen sich als ein Gemisch von Substanzen, welche sich durch Behandeln mit Essigäther sehr leicht trennen ließen. Der eine Körper ist in Essigäther sehr leicht löslich, während der andere nur sehr schwer in Lösung geht. Ich erhielt zwei Fraktionen:

I. Fraktion. Schwer löslich in Essigäther. Beginnt bei 200° zu sublimieren.

II. Fraktion. Leicht löslich in Essigäther.

a) Krystallinisch, Schmelzpunkt 145° bis 165°.

b) Ölig.

Fraktion II b wurde nun nochmals mit Kali, und zwar jetzt je 5 g mit 1.25 l einer zweiprozentigen Lösung drei Stunden lang gekocht, ausgeäthert, mit Essigäther angerührt, krystallisieren gelassen und aus Wasser umkrystallisiert, bis der

Schmelzpunkt auf  $165^{\circ}$  stieg. Die jetzt erhaltenen Krystalle erwiesen sich als identisch mit dem gereinigten Spaltprodukt II a. Es bleiben also nur noch zwei Körper übrig, von welchen zunächst der sublimierende in Angriff genommen wurde.

Was vorerst die Ausbeute an sublimierendem Spaltprodukt (I) betrifft, so betrug dieselbe roh aus 44 g Ausgangsmaterial 2.9 g, d. i. im ganzen 6.6% des Bromproduktes (auf bromfreie Substanz berechnet 12.4%).

Die Reindarstellung wurde zunächst durch Sublimation versucht. Diese Methode erwies sich jedoch als nicht brauchbar, wie aus den Analysen dieser stark aciden Verbindung konstatiert werden konnte, ein Umstand, der später, als die Konstitution der Substanz erkannt worden war, hinreichend seine Erklärung gefunden hat. Die Reinigung wurde deshalb nur durch Umkrystallisieren aus Essigäther bewerkstelligt.

Der durch öfteres Umkrystallisieren gereinigte, im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Körper wurde nun analysiert.

0.1896 g Substanz gaben 0.2863 g Kohlendioxyd und 0.0634 g Wasser.

Gefunden: 41.18% C; 3.72% H.

$C_4H_4O_4$  berechnet: 41.38% C; 3.45% H.

Im Hinblick auf das Ergebnis dieser Analyse und den Umstand, daß dieser Körper bei  $200^{\circ}$  zu sublimieren beginnt, ohne vorher zu schmelzen, lag die Vermutung nahe, daß wir es hier mit Fumarsäure zu tun haben.

Die weitere Identifizierung wurde mit Hilfe des neutralen Methylesters bewerkstelligt. Zu diesem Behufe habe ich zunächst aus käuflicher reiner Fumarsäure mittels dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure den Neutralester hergestellt. Die Ausbeute war bei Anwendung von 50 cm<sup>3</sup> der Lösung auf 2 g Fumarsäure und bei einstündigem Kochen nahezu quantitativ. Der Ester ließ sich aus Methylalkohol umkrystallisieren und besaß den konstanten Schmelzpunkt von  $105^{\circ}$ .

Dieselbe Methode lieferte bei dem sublimierbaren Spaltprodukt eine Verbindung von gleichem Aussehen und vom



Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ . Ein Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit dem aus käuflicher Fumarsäure hergestellten Fumarsäuredimethylester ergab keine Depression.

Die sodann ausgeführte Methoxylbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1426 g vakuumtrockener Substanz gaben 0.4591 g Jodsilber.

Gefunden:  $42.53\%$   $\text{OCH}_3$ .

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOCH}_3)_2$  berechnet:  $43.06\%$   $\text{OCH}_3$ .

Aus der Tatsache, daß Fumarsäure vorliegt, ergibt sich auch die Erklärung dafür, daß der Körper durch Sublimation nicht rein dargestellt werden konnte, da bekanntlich Fumarsäure bei höherer Temperatur teilweise Maleinsäureanhydrid liefert.

Durch dieses Ergebnis war das Studium der Spaltprodukte erleichtert und war auf Grund der angenommenen Konstitutionsformel für Tetramethylorcain neben Fumarsäure zu gleichen molekularen Teilen Diisopropylketon zu erwarten.

Letzteres wurde auch in dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Teile (A) der Zersetzungsprodukte des Dibromtetramethylorcins nach folgendem Verfahren gefunden:

Sämtliche vereinigten Destillate wurden weiter destilliert, und zwar so, daß immer zirka drei Viertel Teile überdestilliert wurden. Dies geschah so oft, bis das Öl im Destillat so angereichert war, daß sich eine ölige Schicht abschied, welche von der wässrigen Lösung getrennt werden konnte. Zuletzt blieben nur  $100\text{ cm}^3$  des gesättigten Destillates übrig, aus welchem das Öl durch Aussalzen mit Pottasche abgeschieden werden konnte.

Die Ausbeute an Öl betrug roh aus 44 g Bromprodukt 3.8 g, d. i. gegen  $8.7\%$  der bromhaltigen Substanz (auf bromfreie berechnet  $16.2\%$ ).

Die auf diese Art erhaltene ölige Flüssigkeit wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und sodann destilliert. Dabei zeigte es sich, daß wir es mit zweierlei Substanzen zu tun haben. Ein Teil destillierte zwischen  $120$  und  $127^{\circ}$  über, der zweite Teil unter teilweiser Zersetzung zwischen  $195$  und  $200^{\circ}$ .

Zunächst wurde der niedriger siedende Anteil in Angriff genommen. Nach öfterem Destillieren desselben konnte schließlich eine Hauptfraktion bei 120 bis 124° erhalten werden, welche analysiert wurde.

0·1350 g Substanz gaben 0·3634 g Kohlendioxyd und 0·1499 g Wasser.

Gefunden: 73·41% C; 12·34% H.

(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CH·CO·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> berechnet: 73·68% C; 12·28% H.

Wie man aus dem Siedepunkt und der Analyse ersieht, ist dieser niedriger siedende Teil tatsächlich Diisopropylketon.

Aus 44 g Dibromtetramethylorcin resultierten 2·5 g Diisopropylketon, d. i. gegen 5·7% der bromhaltigen Substanz (auf bromfreie berechnet 10·7%). Wie oben erwähnt, sind 2·9 g Fumarsäure erhalten worden. Dieser Menge entsprechen 2·8 g Diisopropylketon und es ergibt sich demnach ein Abgang von zirka 0·3 g, d. i. ungefähr 10% des entsprechenden Diisopropylketons.

Der bei 195 bis 200° siedende Anteil des Teiles A der Spaltprodukte war sichtlich durch die Destillation verfärbt und die Färbung konnte durch neuerliches Destillieren im Vakuum nicht entfernt werden. Da die Menge außerdem sehr gering war, konnte ich zu keinem endgültigen Resultat gelangen. Diese Fraktion muß daher vorläufig unaufgeklärt bleiben.

Es blieb mir demnach nur noch übrig, das bei 145 bis 165° schmelzende Spaltprodukt (IIa) des Dibromtetramethylorcins zu untersuchen.

Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisieren aus Wasser bis zum konstanten Schmelzpunkt 165°. Die Verbindung wurde nun der Analyse unterworfen.

0·1978 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·4508 g Kohlensäure und 0·1370 g Wasser.

Gefunden: 62·16% C; 7·69% H.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> berechnet: 62·26% C; 7·55% H.

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, ist in diesem Spaltprodukt das Kohlenstoffskelett C<sub>11</sub> erhalten geblieben und, da dasselbe nur aus saurer Lösung in Äther ging, war zu erwarten,

daß wir es mit einer Säure zu tun haben, welche Erwartung sich auch tatsächlich erfüllt hat.

Die Verbindung ließ sich mit Diazomethan methylieren. Das Methylprodukt erwies sich verseifbar, wobei die Identität der durch Verseifung erhaltenen mit der ursprünglichen Substanz nachgewiesen werden konnte.

1 g wurde in der üblichen Weise mit ätherischer Diazomethanolösung behandelt. Der entstandene Äther wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt und auf diese Art gereinigt. Die Substanz zeigte in reinem Zustande einen konstanten Schmelzpunkt von 64 bis 67°.

Da die Entwicklung von Jodmethyl bei der Behandlung nach Zeisel sehr träge vor sich ging, wurde die Bestimmung mit derselben Menge dreimal hintereinander wiederholt.

0.1527 g vakuumtrockener Substanz gaben:

- a) nach zwei Stunden 0.1570 g Jodsilber,
- b) nach weiteren zwei Stunden 0.0070 g Jodsilber,
- c) nach weiteren zwei Stunden keine Trübung.

Gefunden: 14.18%  $\text{OCH}_3$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2 \cdot \text{COOCH}_3$  berechnet: 13.72%  $\text{OCH}_3$ .

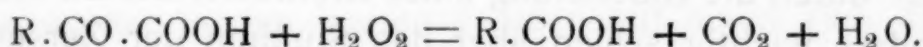
Die Verseifung des Esters geht glatt vor sich. 0.24 g Ester wurden mit 5 cm<sup>3</sup> Alkohol angerührt und mit 40 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  KOH-Lösung eine Stunde lang am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten ist die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt worden. Der aus dem Äther auskristallisierende Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 161 bis 165° und der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergab keine Depression. Es ist somit die Identität des Verseifungsproduktes mit dem Ausgangsmaterial sicher nachgewiesen und demgemäß die Substanz  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  als eine Carbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2 \cdot \text{COOH}$  charakterisiert.

Ein Versuch, diese Carbonsäure mit konzentrierterer (2prozentiger) Kalilösung weiter zu spalten, hat ein negatives Resultat ergeben und konnte wieder die ursprüngliche Säure mit dem Schmelzpunkt 165° erhalten werden. Ein



Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergab keine Depression.

Schon dieser Versuch zeigte, daß eine ziemlich resistente Substanz vorlag. Noch mehr jedoch wiesen die folgenden Versuche darauf hin, daß die Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  nicht eine offene Kette darstellt, sondern vielmehr ein substituiertes zyklisches Gebilde. Würde die Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  eine offene Kette darstellen, so wären, unter anderem, zwei Möglichkeiten einer  $\alpha$ -Ketonmonocarbonsäure denkbar. Nun ist es Hollemann<sup>1</sup> gelungen, in verschiedenen  $\alpha$ -Ketonmonocarbonsäuren mit 30prozentigem  $H_2O_2$  (Merck) das Carboxyl abzuoxydieren nach folgender Gleichung:



Der analoge Versuch ergab bei der Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  ein negatives Resultat.

0.2 g der Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, hierauf mit 0.13 cm<sup>3</sup>  $H_2O_2$  (30% Merck) versetzt und eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit konnte noch sehr deutlich das Vorhandensein von  $H_2O_2$  nachgewiesen werden. Sodann wurde ausgeäthert, der Äther abgedunstet und der Rückstand durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt identifiziert.

Ein weiterer Versuch galt dem Nachweis einer doppelten Bindung, die unbedingt vorhanden sein müßte, falls die Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  eine offene Kette darstellen würde. Zu diesem Zwecke wurde eine Jodzahlbestimmung nach v. Hübl angestellt. Das Resultat war negativ.

Die Ausbeute an Zersetzungsprodukten des Dibromtetramethylorcins war ziemlich quantitativ, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll.

<sup>1</sup> Rec. d. trav. chim. 23, 169.

Ich erhielt auf bromfreie Substanz gerechnet:

12·4% Fumarsäure,

10·7% Diisopropylketon,

5·5% nicht aufgeklärtes Produkt,

66·5% Säure  $C_{11}H_{16}O_4$ ;

---

d. i. 95·1% zusammen.

### III. Monobrompentamethylorcin und dessen Zersetzung mit verdünnten Alkalien von A. Schwadron.

Obwohl die Existenz des Pentamethylorcins ziemlich sicher festgestellt war, wurde doch der Versuch unternommen, die Formel durch die Darstellung eines Bromderivates zu stützen. Besonders wichtig schien aber das Studium der Zersetzung dieses Derivates unter der Einwirkung verdünnter Alkalien.

Da die Bromierung in Eisessig kein brauchbares Resultat ergab, so wurde das Pentamethylorcin in dem halben Volumen Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach und nach mit Brom (in Tetrachlorkohlenstoff 1:3 gelöst) versetzt, wobei sich unter bedeutender Erwärmung viel Bromwasserstoff entwickelte. Daß diese Entwicklung gleich nach den ersten Tropfen, selbst bei starker Kühlung, auftrat, beweist, daß keine glatte Addition stattfand.

Nach zwölfstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch mit schwefliger Säure fast ganz entfärbt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Ätzkali getrocknet und der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Der Rückstand war ein Öl, welches in der Regel von selbst erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gelang es leicht, das Ganze in zwei Teile von den Schmelzintervallen 60 bis 71° (wesentlich Dibromtetramethylorcin) und 45 bis 52° zu scheiden.

Aus der Fraktion vom Schmelzpunkt 60 bis 71° wurde sehr leicht das reine Dibromtetramethylorcin (F. 79°) erhalten und es ist dadurch nachgewiesen, daß es einer wiederholten sorgfältigen Reinigung durch Ausfrieren und Destillation bedarf, um die letzten Anteile des Tetra- ganz vom Pentamethylorcin zu entfernen.

Komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei der Reindarstellung der Fraktion vom Schmelzpunkte 45 bis 52°. Man konnte daran denken, daß diese Schwierigkeit vielleicht in einer unvollständigen Bromierung ihren Grund habe, aber der Versuch einer nochmaligen Behandlung mit Brom lieferte ein negatives Resultat.

Die bei 45 bis 52° schmelzende Fraktion war in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Äthylalkohol, Essigsäure, Essigäther, Aceton und Benzol leicht löslich, schwer löslich in Methylalkohol und sehr schwer löslich in Petroläther vom Siedeintervall 30 bis 90°. Letzterer wurde daher als Lösungsmittel beim Umkrystallisieren verwendet.

Nun stieß man nach oft wiederholtem Umkrystallisieren immer wieder in den letzten Laugen auf einen Teil, der bei 43 bis 45° schmolz, bei der Analyse jedoch keine genügend konstanten Zahlen lieferte. Die gefundenen Zahlen lagen in der Nähe der theoretisch für ein Monobrompentamethylorcin geforderten, und zwar waren sie entsprechend der Verunreinigung mit Dibromtetramethylorcin im Kohlenstoffgehalt zu tief, während der Bromgehalt zu hoch war. Es konnte aber auch die Gesetzmäßigkeit beobachtet werden, daß mit der Löslichkeit in Petroläther der Kohlenstoffgehalt der Fraktionen zu- und der Bromgehalt abnahm. Die in Petroläther löslicheren Fraktionen haben sich also immer mehr in ihrer Zusammensetzung der des Monobrompentamethylorcins genähert. Die Änderungen im Gehalte waren sehr gering, das Umkrystallisieren gestaltete sich außerdem sehr langwierig und war, da das wertvolle Material das löslichste Produkt sein mußte, mit großen Verlusten verbunden. Bei der nicht sehr bedeutenden Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz schien dieser Weg ziemlich aussichtslos.

Viel besser gestalten sich die Verhältnisse bei der fraktionierten Destillation im Vakuum.

10 g eines Mittelproduktes (Bromgehalt 33·85%) wurden bei 17 mm in drei Fraktionen zerlegt:

Fraktion I (zirka 4 g) (Siedepunkt 167 bis 168°) erstarrte bald, hatte den Schmelzpunkt 43 bis 45° und eine Brombestimmung ergab 30·90% Br.



Fraktion II (zirka 4 g) Siedepunkt (168 bis 175°) erstarrte ebenfalls bald.

Fraktion III (zirka 2 g) (Siedepunkt 175 bis 179°) erstarrte erst nach längerer Zeit. Sie hatte den Schmelzpunkt 47 bis 50° und ergab 36·97% Br.

Das bessere Verständnis soll folgende Zusammenstellung vermitteln:

	I. Fraktion	III. Fraktion	Dibromtetram.	Monobrompentam.
% Br.	30·90	36·97	47·32	29·29

Die fraktionierte Destillation im Vakuum hat nun tatsächlich zur Reindarstellung des Monobrompentamethylorcinis geführt. Zwei bis drei Destillationen genügten, um aus einem Mittelprodukt (32 bis 34% Br) zirka 25% in Form eines einheitlichen Körpers mit dem Bromgehalte von 29·50% zu erhalten, wobei außerdem die Destillation mit sehr geringen Verlusten verbunden ist.

Die vollkommene Analyse der so gewonnenen Verbindung lieferte folgende Werte:

0·2021 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·3934 g Kohlendioxyd und 0·1141 g Wasser.

0·3938 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·2732 g Bromsilber.

Gefunden: 53·09% C; 6·27% H; 29·52% Br.

$C_{12}H_{17}O_2Br$  berechnet: 52·76% C; 6·23% H; 29·29% Br.

Um nun die Konstanz der Analysenzahlen nachzuweisen, wurde ein Produkt (29·74% Br) durch Destillation in zwei ungleiche Fraktionen getrennt und die kleinere, etwas tiefer siedende analysiert.

0·3983 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·2720 g Bromsilber.

Gefunden: 29·06% Br.

$C_{12}H_{17}O_2Br$  berechnet: 29·29% Br.

Zu demselben Zwecke wurden 11 g (Bromgehalt 29·53%) aus Petroläther in fünf Fraktionen getrennt und die löslichste (2·5 g) untersucht.

0.2224 g vakuumtrockener Substanz gaben 0.4334 g Kohlendioxyd und 0.1251 g Wasser.

0.3978 g vakuumtrockener Substanz gaben 0.2738 g Bromsilber.

Gefunden: 53.15% C; 6.25% H; 29.29% Br.

$C_{12}H_{17}O_2Br$  berechnet: 52.76% C; 6.23% H; 29.29% Br.

Die Krystalle aus Petroläther waren meßbar und konnte die Identität der fünf Fraktionen auch krystallographisch nachgewiesen werden.

Über diese Messung verdanke ich der Güte des Herrn Hofrates v. Lang, dem hiermit der beste Dank abgestattet sei, folgende Angaben:

• Krystallform monoklinisch.

$$a : b : c = 1.4653 : 1 : 0.7528$$

$$ac = 91^\circ 3'$$

Beobachtete Formen: 100, 010, 110, 011,  $\bar{1}01$ .

	Gerechnet:	Beobachtet:
$\bar{1}00 \cdot \bar{1}01 = 63^\circ 40'$		$63^\circ 40'$
$\bar{1}01 \cdot 010 = 90 \quad 0$		$90 \quad 0$
$\left\{ \begin{array}{l} 100 \cdot 110 = 55 \quad 41 \\ 110 \cdot 010 = 34 \quad 19 \\ 110 \cdot \bar{1}10 = 78 \quad 38 \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} 55 \quad 46 \\ - \\ - \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} 010 \cdot 011 = 53 \quad 8 \\ 011 \cdot 0\bar{1}1 = 73 \quad 44 \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} 53 \quad 0 \\ - \end{array} \right.$
$100 \cdot 011 = 89 \quad 10$		$89 \quad 10$
$\left\{ \begin{array}{l} 110 \cdot 011 = 59 \quad 41 \\ 011 \cdot \bar{1}01 = 44 \quad 48 \\ \bar{1}01 \cdot \bar{1}\bar{1}0 = 75 \quad 31 \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \\ - \end{array} \right.$
$\bar{1}10 \cdot 011 = 60 \quad 46$		$-$

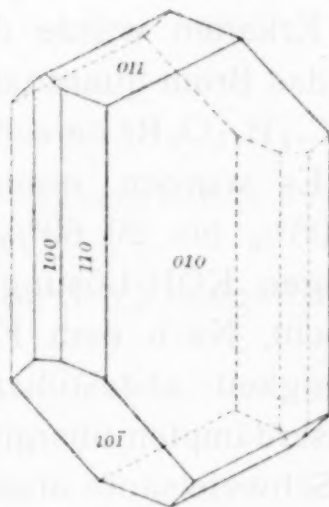


Fig. 2.

Die kleinen, gut ausgebildeten, wasserhellen Krystalle sind tafelförmig durch Vorherrschen der Fläche 010. Durch dieselbe sieht man die Achsenebene nahezu parallel der Zone  $[100 \cdot 110]$ , was eher für den rhombischen Charakter der

Krystalle sprechen würde. Dem widersprechen aber die Messungen, die gerade für die maßgebenden Winkel ziemlich gut sind.

Die Achsen selbst liegen schon außerhalb des Gesichtsfeldes; bei Na-Licht erkennt man ihren negativen Charakter.

Es sollen noch die Konstanten des reinsten Monobrompentamethylorcin angegeben werden. Der Schmelzpunkt lag bei 43 bis 45° (bei 41° etwas weich) und der Siedepunkt wurde bei 157 bis 160° (15 mm) gefunden.

#### Behandlung mit verdünnten Alkalien.

Durch einen Vorversuch konnte ich mich überzeugen, daß unter der Einwirkung verdünnter Alkalien alles Brom abgespalten wird. 0.5206 g von einem Produkt mit zirka 29.40% Br wurden mit 125 cm<sup>3</sup> einer 0.4prozentigen Ätzkalilösung drei Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Im Kühler zeigten sich nach einer halben Stunde Öltropfen und es war ein aromatisch-campherartiger Geruch wahrnehmbar. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit filtriert, nachgewaschen und das Brom quantitativ bestimmt. Es resultierten 29.44% Br (für C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br berechnet: 29.29% Br).

Es wurden nunmehr 10 g Monobrompentamethylorcin (29.06% bis 29.60% Bromgehalt) mit 2.5 l einer 0.4prozentigen KOH-Lösung vier Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wurden zirka drei Viertel der Flüssigkeit abdestilliert, wobei das Öl vollständig mit den Wasserdämpfen überging. Das zurückgebliebene Viertel wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit Wasser gewaschen und abdestilliert. Der Rückstand, zirka 1 g, war ein gelbes, dickes Öl, das nach vierzehn Tagen zum Teil erstarrte. Dasselbe wurde vorläufig nicht untersucht.

Durch systematisches Konzentrieren der flüchtigen Anteile, wobei nur die ersten Anteile des Destillates weitere Verwendung fanden, wurde der Ölgehalt des Destillates angereichert und das Öl schließlich mit einer Kochsalzlösung ausgesalzen und geschieden. Das gesamte Öl wog 5.5 g.



Dieses Öl ergab bei der Vakuumdestillation (18 mm) einen Vorlauf bei 116 bis 120°, während die Hauptmenge (3.7 g) bei 120 bis 121° übergang. Sie wurde einer Analyse unterworfen.

- I. 0.2735 g Substanz gaben 0.6952 g Kohlendioxyd und 0.2160 g Wasser.  
II. 0.2049 g Substanz gaben 0.5185 g Kohlendioxyd und 0.1646 g Wasser.

Gefunden: I. 69.32% C, II. 69.01% C; I. 8.78% H, II. 8.93% H.

Die Substanz wurde nochmals einer Destillation unterworfen. Sie ergab einen Vorlauf bei 111 bis 117° (16 mm), der Rest (1.6 g) ging bei 117° über.

Eine Analyse der bei 117° siedenden Partie lieferte folgendes Ergebnis:

0.2203 g Substanz gaben 0.5557 g Kohlendioxyd und 0.1754 g Wasser.

Gefunden: 68.79% C; 8.85% H.

$C_{12}H_{18}O_3$  berechnet: 68.57% C; 8.57% H.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab folgendes Resultat:

0.0203 g Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 101.5 mm (Konstante = 1060).

Gefunden:  $m = 212$ .

$C_{12}H_{18}O_3$  berechnet:  $m = 210$ .

Ein kleiner Teil wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert und ergab den Siedepunkt 225 bis 229°.

Die oben angegebene Ausbeute von 5.5 g entspricht 73% der theoretisch geforderten.

---

(Ligier) 1) ergab bei der / Anwesenheit (15 min) eine /  
/ aufsteigende bis 110° bei 120° während der /  
/ bei 120 bis 125° während der /

2) ...  
/ ...  
/ ...  
/ ...

3) ...  
/ ...  
/ ...  
/ ...

4) ...  
/ ...  
/ ...  
/ ...

5) ...  
/ ...  
/ ...  
/ ...

6) ...  
/ ...  
/ ...  
/ ...

7) ...  
/ ...  
/ ...  
/ ...

8) ...  
/ ...  
/ ...  
/ ...

# Studien über Kernalkylierung

von

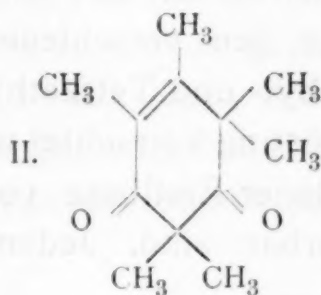
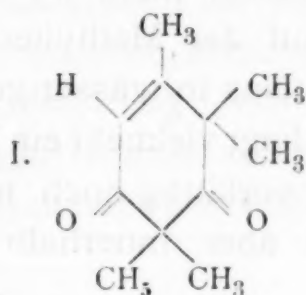
J. Herzig, k. M. k. Akad., und Br. Erthal.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

Die von uns<sup>1</sup> bereits mitgeteilten Tatsachen haben erwiesen, daß beim Methylieren des Phloroglucins in wässriger alkalischer Lösung eine ungleich bessere Ausbeute an Hexamethyl- und Pentamethylphloroglucin erzielt werden kann als in alkoholischer Lösung. Weiterhin konnten wir zeigen, daß die früher angenommene Stabilisierung der Hydroxylgruppe im Pentamethylphloroglucin nicht statthat und daß man im Gegenteil sehr leicht in wässriger Lösung vom Penta- zum Hexamethylphloroglucin aufsteigen kann.

Mit Rücksicht auf den Umstand, daß man jetzt die tautomere Reaktion ganz allgemein für alle Phenole anzunehmen geneigt ist, war es geboten, das Geltungsgebiet der wässrigen Kernmethylierung genau zu bestimmen, namentlich mit Rücksicht auf die Fälle, welche in alkoholischer Lösung fast nur Sauerstoffäther geliefert haben. Die ersten diesbezüglichen Versuche ergaben ein sehr günstiges Resultat. So entstehen bei der wässrigen Methylierung des Orcins nahezu nur die beiden in der vorangehenden Publikation abgehandelten hochmethylierten Derivate I und II.

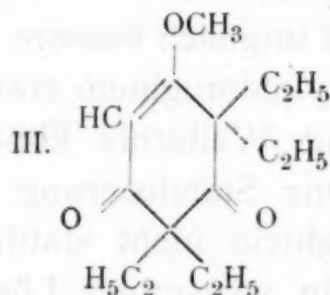


<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 827 (1910).



Auch beim weiteren Behandeln von Tetramethylphloroglucin konnten wir die Bildung von Penta- und Hexamethylphloroglucin konstatieren. Allein schon bei den relativ einfachen Phloroglucinderivaten zeigte es sich, daß abgesehen von dem Lösungsmittel auch noch andere Verhältnisse für den Verlauf der Reaktion maßgebend sein können.

Durch die Überführung des Tetramethyl- in Hexamethylphloroglucin war der Weg zur Herstellung gemischter Typen gegeben und es war nun sehr auffallend, daß wir bei der Behandlung von Tetraäthylphloroglucin mit Kali und Jodmethyl in wässriger Lösung nicht das erwartete Tetraäthyltrimethylphloroglucin, sondern den Methyläther III des Tetraäthylphloroglucins erhielten.



Diesem bemerkenswerten Ergebnisse entspricht die nicht minder merkwürdige Beobachtung, daß der Methyläther des Tetraäthylphloroglucins sich im Gegensatz zu dem des Tetra- und Pentamethylphloroglucins mit Alkalien nicht verseifen läßt. Die Ausnahme, die bei der Verseifung mit Alkalien beim Äther des Tetraäthylphloroglucins konstatiert wurde, steht nicht ganz ohne Analogie da. So können hier die von Hans Meyer<sup>1</sup> bei den dialkylierten Malonsäuren gemachten Beobachtungen angeführt werden.

Die Tatsache der Verseifbarkeit, beziehungsweise der Nichtverseifbarkeit der Methyläther kann nicht als einziger Grund für den verschiedenen Verlauf der Methylierung des Tetramethyl- und Tetraäthylphloroglucins in wässriger alkalischer Lösung betrachtet werden. Es liegt vielmehr ein Resultat verschiedener Einflüsse vor, welche vorläufig noch nicht gut kontrollierbar sind. Jedenfalls wird aber innerhalb dieser

<sup>1</sup> Berl. Ber., 39, 198 (1906); Monatshefte für Chemie, 27, 31 (1906).

Momente die Verseifbarkeit, beziehungsweise Nichtverseifbarkeit eine nicht unbedeutende Rolle spielen.

Ein weiterer Fortschritt in der Richtung der Kernmethylierung ließ sich leider bei der wässrigen Methylierung nicht nachweisen. Daß der Monomethyläther des Phloroglucins bei der wässrigen Methylierung leicht Hexamethylphloroglucin liefern wird, war zu erwarten und konnte experimentell auch bestätigt werden. Hingegen erwies sich der Dimethyläther des Phloroglucins bei der wässrigen Methylierung in bezug auf die freie Hydroxylgruppe genau so wie in alkoholischer Lösung vollkommen stabilisiert.

Das Resorcin erwies sich auch in wässriger alkalischer Lösung viel weniger methylierungsfähig als das Orcin. Die Reaktion ist nicht weiter studiert worden, aber schon die Methoxylbestimmung ergibt mit voller Sicherheit die Tatsache, daß nur eine Hydroxylgruppe in die Ketogruppe übergeht.

Die Kernmethylierung ist auch in wässriger Lösung, wie es scheint, nur auf die Metadioxybenzole beschränkt. Wenigstens ergab ein Versuch mit Hydrochinon die Bildung des Hydrochinondimethyläthers.

Die Kaufler'sche Regel,<sup>1</sup> daß mit der Größe und Verzweigung der Alkylgruppen die Bildung der Sauerstoffäther begünstigt wird, scheint auch für die wässrige Lösung Geltung zu haben. Beim Phloroglucin war insofern ein Unterschied wahrzunehmen als bei gleicher Behandlung mit Jodmethyl sehr viel Hexa- und wenig Pentamethylphloroglucin entstanden ist, während mit Jodäthyl nur Pentaäthylphloroglucin und dessen Äther entstand und gar kein Hexaäthylphloroglucin nachgewiesen werden konnte.

Es soll hier noch ein Versuch angeführt werden, welcher die Abhängigkeit der Reaktion von der Größe der Alkylgruppe noch deutlicher demonstriert. Altmann<sup>2</sup> hat gefunden, daß bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Phloroglucincarbonsäure außer der Bildung des Esters dieser Säure sich noch eine komplizierte Reaktion abspielt, wobei neben

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 21, 993 (1900).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 217 (1901).

dem Dimethylphloroglucincarbonsäureester freie Phloroglucin-carbonsäure entsteht gemäß der Gleichung:  $3\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOAg} + 3\text{CH}_3\text{J} = \text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_3\text{COOCH}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH} + 3\text{AgJ}$ .

Das Verhältnis der Carbonsäure zum Ester konnte er als 2 : 1 bestimmen. Durch diese Reaktion, welche in der Regel prävaliert, war die Reindarstellung des Phloroglucincarbonsäureesters sehr erschwert, ja bisweilen unmöglich. Wendet man nun Jodäthyl statt Jodmethyl an, so geht die Reaktion fast nur im Sinne der Bildung von Phloroglucincarbonsäureester vor sich. Die Ausbeute ist ziemlich gut, die Reindarstellung macht gar keine Schwierigkeit, ein Produkt der Kernäthylierung ist nicht isolierbar und dementsprechend ist auch die Menge der gebildeten freien Phloroglucincarbonsäure sehr gering.

Auch im Punkte der Wirkung anderer Alkylierungsmittel liegen schon Versuche vor. Der Versuch mit Diazomethan und Phloroglucin ist einwandfrei dahin zu deuten, daß fast nur Enoläther entsteht. Da sich das Orcin als so eminent kernmethylierbar erwies, haben wir nunmehr auch das Orcin in dieser Richtung untersucht, und zwar mit gleich positivem Erfolge wie beim Phloroglucin.

Die bereits publizierte Methylierung des Phloroglucins mit Kali und Dimethylsulfat bedurfte aus folgenden Gründen einer Wiederholung. Die Versuche sind seinerzeit<sup>1</sup> so an- gestellt worden, daß zu der Lösung von Phloroglucin und Dimethylsulfat das Alkali langsam zugetröpfelt wurde, wobei wesentlich Enoläther entstanden ist. In der Folge hat es sich aber gezeigt,<sup>2</sup> daß bei derselben Art des Vorgehens auch bei Anwendung von Jodmethyl nur O-Äther entstehen.

Um nun vergleichbare Resultate zu erhalten, haben wir Phloroglucin und Orcin in gleich konzentrierten wässerigen alkalischen Lösungen, wie wir sie bei der Einwirkung von Jodmethyl angewendet haben, mit Dimethylsulfat behandelt. Das Resultat war in beiden Fällen die Bildung von Sauerstoff-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 784 (1906).

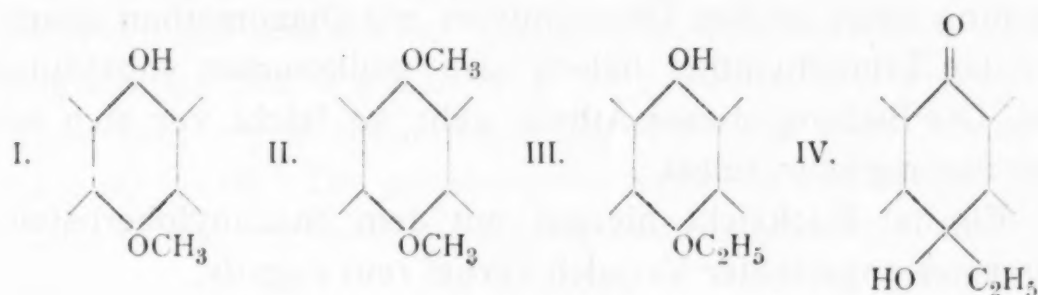
<sup>2</sup> Ibid.



äther in so überwiegender Menge, daß man an die Isolierung der etwa vorhandenen Kernhomologen gar nicht denken konnte.

Dieses Ergebnis gewinnt an Bedeutung und wird noch weitere Versuche erfordern angesichts einer Beobachtung von Kurt H. Meyer<sup>1</sup> in der Anthrazenreihe.

Er fand, daß beim Anthrahydrochinon mit Dimethylsulfat und Kali nur der Mono- und Diäther I und II entstehen, während mit Diäthylsulfat fast zu gleichen Teilen die Enol- und Ketoäther III und IV sich bilden.



In diesem einen Falle scheint jedenfalls bei den Alkylsulfaten die entgegengesetzte Gesetzmäßigkeit zu herrschen wie bei den Alkyljodiden. Es wird sich infolgedessen empfehlen, die Einwirkung von Diäthylsulfat auch beim Phloroglucin und Orcin zu untersuchen, und es ist immerhin denkbar, daß dabei neue Typen der Kernhomologen auftreten werden.

Wie kompliziert die Verhältnisse bisweilen liegen, möge schließlich durch folgenden Fall demonstriert werden. Phloroglucin liefert, wie schon bekannt,<sup>2</sup> in kürzester Zeit ohne besonderen Überschuß mit Diazomethan den Enoltrimethyläther. Bei dem Ester der Phloroglucincarbonsäure bemerkt Tölk,<sup>3</sup> »daß die energische Einwirkung des Diazomethans bei den höher methylierten Äthern sich immer mehr und mehr abschwächt; man sieht dies sowohl an der immer geringer werdenden Lebhaftigkeit der Stickstoffentwicklung als auch an der Abnahme der Ausbeuten. Vom Triätherester sind trotz Überschusses von Diazomethan nur Spuren erhältlich.« Bei den Carbonsäuren

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., 379, 37 (1910).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 784 (1906).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 92 (1902).

des Monomethyl- und Dimethylphloroglucins, beziehungsweise deren Estern konnte Grätz<sup>1</sup> überhaupt nur die Monomethylätherester erhalten. Im Phloroglucincarbonsäureester tritt also mit der Zahl der Methoxylgruppen die Gruppe  $\text{COOCH}_3$  immer stärker hindernd auf. Noch viel stärker tritt die Behinderung auf, wenn neben der  $\text{COOCH}_3$ -Gruppe eine Methylgruppe vorhanden ist.

Demgegenüber muß es als sehr merkwürdig und ganz unerwartet bezeichnet werden, daß der Phloroglucindicarbonsäureester von Baeyer glatt und in sehr kurzer Zeit ohne Anwendung eines großen Überschusses mit Diazomethan quantitativ den Trimethyläther liefert, also vollkommen substituiert wird. Die Bildung dieses Äthers geht so leicht vor sich wie beim Phloroglucin selbst.

Ein mit Rücksicht hierauf mit dem Succinylobernsteinsäureester angestellter Versuch verlief rein negativ.

## Experimenteller Teil.

### Methylierung von Tetramethylphloroglucin.

3.5 g Tetramethylphloroglucin wurden in  $100\text{ cm}^3$  10%iger wässriger Kalilauge gelöst und 30 g Jodmethyl hinzugefügt. Das Ganze wurde 48 Stunden im Wasserbade erwärmt, wobei immer für einen kleinen Überschuß an Jodmethyl gesorgt wurde. Nach dieser Zeit war die Reaktion neutral, worauf das Jodmethyl abdestilliert und die Lösung alkalisch gemacht wurde. Das in Alkali Unlösliche erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Hexamethylphloroglucin. Das Alkalilösliche konnte als Pentamethylphloroglucin charakterisiert werden.

### Methylierung von Tetraäthylphloroglucin.

5 g wurden in  $100\text{ cm}^3$  10%iger wässriger Kalilauge gelöst, mit 30 g Jodmethyl versetzt und am Rückfluß im Wasserbade

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 99 (1902).

erwärmt. Nach 24 Stunden war die Lösung neutral. Hierauf wurden 10 g festes Kali, 30 g Jodmethyl hinzugefügt und neuerdings 24 Stunden erwärmt. Nach dem Eintritte der neutralen Reaktion wurde das Jodmethyl abdestilliert, die Lösung in der Kälte mit 5 g festem Kali versetzt, wobei sich eine krystallinische Ausscheidung bildete. Letztere wurde in Äther aufgenommen, welcher beim Abdestillieren 1.67 g einer krystallinischen Substanz hinterließ vom Schmelzpunkte 60 bis 65°.

Die ausgeätherte alkalische Lösung wurde mit 15 g Jodmethyl versetzt und bis zur neutralen Reaktion erwärmt. Diese Operation ist mit 5 g Kali und 15 g Jodmethyl wiederholt worden und ergab neuerdings 2 g Krystalle vom Schmelzpunkte 60 bis 65°. Die gesammelten Krystalle von beiden Darstellungen, aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, schmolzen konstant bei 69 bis 71° und lieferten, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Werte:

0.1690 g Substanz gaben 0.4450 g CO<sub>2</sub> und 0.1436 g H<sub>2</sub>O.

0.2039 g Substanz gaben nach Zeisel 0.1863 g Ag J.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub> (OCH<sub>3</sub>): Berechnet C 71.43; H 9.52; OCH<sub>3</sub> 12.30. Gefunden: C 71.77; H 9.50; OCH<sub>3</sub> 12.06.

Die Substanz erwies sich als identisch mit einer Verbindung, welche durch Einwirkung von Diazomethan auf Tetraäthylphloroglucin erhalten wurde. Auch hier erhielten wir einen Körper vom konstanten Schmelzpunkte 68 bis 70° und der Mischschmelzpunkt beider nach den verschiedenen Methoden dargestellten Verbindungen ergab keine Depression.

Diese Identifizierung war geboten angesichts des merkwürdigen Umstandes, daß der Methyläther des Tetraäthylphloroglucins sich als durch alkoholisches Kali nicht verseifbar erwies. Der Versuch wurde zweimal mit der 20fachen Menge einer zehnprozentigen alkoholischen Kalilösung unternommen und ergab nach einstündigem Kochen und nachherigem Abdestillieren des Alkohols beim Verdünnen mit Wasser eine krystallinische Ausscheidung, welche durch den Schmelzpunkt



und Mischschmelzpunkt als unveränderter Äther erkannt wurde.

#### Methylierung von Phloroglucindimethyläther.

Je 9 g der Substanz wurden, wie schon oben oft beschrieben, mit 100  $\text{cm}^3$  einer 10%igen wässerigen alkalischen Lösung und Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion behandelt. Es resultierten 7.5, beziehungsweise 8 g eines in Alkali unlöslichen Öles, welches bald teilweise erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt und lieferten 6 g vom Schmelzpunkte 45 bis 50° und Methoxylgehalt von 54.21 %. Das von den Krystallen befreite Öl (8 g) enthielt 46.2 %  $\text{OCH}_3$ . Die Konstanten für den Phloroglucintrimethyläther sind: Schmelzpunkt 54 bis 55° und 55.35 %  $\text{OCH}_3$ . Es ist also in überwiegender Menge der Trimethyläther entstanden.

#### Methylierung des Orcins.

Bei der Wichtigkeit dieser Reaktion sollen die beiden getrennt aufgearbeiteten Versuche auch getrennt angeführt werden.

Versuch I. 46 g krystallisiertes Orcin wurden mit 144 g Ätzkali (in 746  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst) und 440 g Jodmethyl behandelt. Das alkaliunlösliche Produkt ergab 53 g, welche bei 138 bis 144° (35 mm) übergingen. Dieses rohe Produkt ergab einen Methoxylgehalt von 7.13 %.

In einer Kältemischung wurden dann durch Ausfrieren 24 g des Gemisches von Tetra- und Pentamethylorcin gewonnen, wovon 23 g bei Zimmertemperatur wieder schmolzen (Pentamethylorcin); auf der Nutsche blieben 1.2 g unreines Produkt vom Schmelzpunkte 46 bis 56°, welches nach wiederholtem Umkrystallisieren durch den Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Tetramethylorcin erkannt wurde. Eine Methoxylbestimmung der roh gewonnenen 23 g Pentamethylorcin zeigte noch den Methoxylgehalt von 1.92 % an.

Das in der Kältemischung nicht erstarrte Öl (25 g) wurde nun mit der fünffachen Menge Jodwasserstoff entmethyliert und in Alkalilösliches und Alkaliunlösliches getrennt. Der Äther-

rückstand des ersteren war ein schwarzes dickes Öl, der des letzteren wurde im Vakuum destilliert und ergab 11 g Öl, das bei 132 bis 136° (23 mm) überging und in der Kältemischung erstarrte. Der Methoxylgehalt dieses Öls war 0·12 %.

Versuch II. 46 g krystallisiertes Orcin ergaben bei der Vakuumdestillation (132 bis 139° 22 mm) 55 g alkaliunlösliches Öl, das bei der Methoxylbestimmung 7·26 %  $\text{OCH}_3$  aufwies. Das Öl wurde nun ohne Entfernung des in der Kältemischung ausfrierenden Tetra- und Pentamethylorcins in der früher beschriebenen Weise entmethyliert, wobei das Alkaliunlösliche 28 g eines Öles ergab, welches bei 121 bis 125° (13 mm) überging und in der Kältemischung erstarrte.

Berechnet man die Ausbeute an Tetra- und Pentamethylorcin der beiden wässrigen Methylierungen auf wasserfreies Orcin, so beträgt sie bei der ersten Darstellung 87 %, bei der zweiten 70 %; wobei zu berücksichtigen ist, daß bei ersterer die ausgefrorene Substanz noch einen Methoxylgehalt von zirka 2 % aufwies, so daß eine Verminderung der Ausbeute bei der Entmethylierung noch eingetreten wäre.

Beim zweiten Versuch wurde ein Teil des entmethylierten vollkommen erstarrten Gemisches in Tetrachlorkohlenstofflösung bromiert. Unter diesen Verhältnissen liefert das Tetramethylorcin ein Dibromderivat mit 47·30 % Brom, das Pentamethylorcin ein Monobromprodukt mit 29·3 % Brom. Das Dibromtetramethylorcin ist in Petroläther schwerer löslich als Monobrompentamethylorcin. Aus dem Gemisch erhielten wir als in Petroläther schwer lösliche Partie Krystalle mit 34·70 % Brom, was das Prävalieren des Pentamethylorcins im Gemisch beweist.

Die Resultate, die man von vornherein von der wässrigen Methylierung in bezug auf Qualität und Quantität der Ausbeute erwarten konnte, sind also wirklich erhalten worden. Dagegen ist die Hoffnung, auf diesem Wege das Tetra- in das Pentamethylorcin verwandeln zu können und so das vorläufig nur sehr kompliziert zu erhaltende Pentamethylorcin leicht absolut rein zu gewinnen, nicht in Erfüllung gegangen. Hier der Versuch: 3·2 g reines Tetramethylorcin vom Schmelzpunkte 61 bis 63° wurden zweimal mit je 4 g Ätzkali, in 20 cm<sup>3</sup>

Wasser gelöst, und 20 g Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion gekocht, wobei nach dem ersten Male das überschüssige Jodmethyl abdestilliert wurde. Nach dem Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung ergaben sich 2 g fester Substanz, die sich durch den Schmelzpunkt von 57 bis 61° als unverändertes, nicht ganz reines Tetramethylorcin erwiesen.

### Methylierung von Resorcin.

Das Resorcin verhält sich auch in wässriger alkalischer Lösung gegen Jodmethyl anders als das Orcin. Immerhin scheint aber hierbei die Reaktion wesentlich einheitlicher zu verlaufen als in alkoholischer Lösung. Bei je zwei Versuchen mit 15 g Resorcin, 350 cm<sup>3</sup> 20prozentiger Kalilösung und der entsprechenden Menge Jodmethyl wurden 18·5, beziehungsweise 20 g alkaliunlösliches Öl erhalten, welches bei 12 mm von 102 bis 106° überging und 18·90, respektive 18·97 % OCH<sub>3</sub> enthielt.

Es entspricht dies der Zusammensetzung eines Methyläthers des Trimethylresorcins, womit auch die Resultate der Elementaranalyse übereinstimmen.

Da eine gleich zusammengesetzte Verbindung in der Äthylreihe von Herzig und Zeisel<sup>1</sup> sowohl beim Resorcin als auch beim Orcin dargestellt wurde, hat der Körper kein besonderes Interesse.

### Methylierung von Hydrochinon.

5 g mit 20 g Kali in wässriger zehnprozentiger Lösung mit Jodmethyl erwärmt, lieferten eine alkaliunlösliche Substanz, welche roh den Schmelzpunkt 50 bis 55° besaß (Hydrochinondimethyläther 55 bis 56°).

0·1115 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3611 g Jodsilber.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Berechnet 44·92; gefunden 42·75.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 11, 298 (1890).



**Phloroglucin, wässriges Kali und Jodäthyl.**

10 g Phloroglucin, 150 cm<sup>3</sup> 20prozentige wässrige Kalilösung und 100 g Jodäthyl im Wasserbade erhitzt. Nach sechs-  
mal 24 Stunden neutrale Reaktion. Es wurden erhalten 2·2 g  
alkalilösliches Öl, bei 178 bis 181° 15 mm übergehend und  
mit 14·62 % OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Äthyläther des Pentaäthylphloroglucins  
15·30 % OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Das Entäthylierungsprodukt erwies sich als  
Pentaäthylphloroglucin. Auch das alkalilösliche Produkt war  
Pentaäthylphloroglucin. (Ausbeute hievon 8 g, also im ganzen  
10·2 g.)

**Silbersalz der Phloroglucincarbonsäure und Jodäthyl.**

Das Silbersalz wurde fein verrieben, getrocknet und dann  
10 Minuten in der Kälte mit Jodäthyl behandelt, hierauf das  
überschüssige Jodäthyl abdestilliert.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther in der Wärme  
extrahiert, bis keine Gelbfärbung des Ätherauszuges mehr zu  
bemerken war. Der Äther wurde behufs Entfernung der freien  
Carbonsäure mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat (A) aus-  
geschüttelt und hinterließ nach dem Abdestillieren eine rötlich-  
gelbe krystallinische Masse.

Die erste Reinigung wurde mit Chloroform vorgenommen,  
wobei noch Spuren der freien Carbonsäure ungelöst zurück-  
blieben. Als weiteres Reinigungsmittel erwies sich Tetrachlor-  
kohlenstoff sehr geeignet. Der größte Teil des Reaktions-  
gemisches konnte weiß erhalten werden, während nur sehr ge-  
ringe Mengen verschmierter Produkte zurückblieben. Das so  
gereinigte Produkt, wiederholt aus Methylalkohol umkrystalli-  
siert, zeigte den Schmelzpunkt konstant bei 123°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte  
folgende Daten:

0·1986 g Substanz 0·3952 g Kohlensäure und 0·0939 g Wasser.

0·2108 g Substanz nach Zeisel 0·2536 g Jodsilber.

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Gefunden: C 54·23; H 5·25; OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 23·05.  
Berechnet C 54·54; H 5·05; OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 22·72.

Ausbeute 13·6 g aus 42 g Silbersalz. Aus der bei der Be-  
handlung mit Tetrachlorkohlenstoff zurückgebliebenen Schmiere

konnten mit Methylalkohol weitere Mengen (3·2 g) Ester gewonnen werden und war keine kernalkylierte Substanz nachweisbar. Es sind demnach 56 % des Esters erhalten worden und man kann daher annehmen, daß die sekundäre Reaktion nur in sehr untergeordneter Menge vor sich gegangen ist.

Übrigens ist uns hiefür in der Quantität der freien Carbonsäure ein Maß gegeben. Aus der oben erwähnten Bicarbonatlösung (A) wurde die freie Phloroglucincarbonsäure gewonnen und als 1·76 g bestimmt, entsprechend 6·80 %.

Aus dieser Carbonsäure wurde durch Aufkochen mit Wasser das Phloroglucin dargestellt, welches bei 216° schmolz und bei der Krystallwasserbestimmung folgende Daten lieferte:

1·0307 g verloren bei 100° 0·2271 g Wasser.

$C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$ : Gefunden  $H_2O$  22·03; berechnet: 22·22.

#### Orcin mit Diazomethan.

Mit Diazomethan behandelt, liefert Orcin ein in Alkali unlösliches Öl, welches bei 135 bis 150° (18 mm) übergeht und 37·17 %  $OCH_3$  liefert, während der reine Dimethyläther 40·79 %  $OCH_3$  erfordert.

#### Phloroglucin und Dimethylsulfat.

Phloroglucin mit der dreifachen Menge Kali und Dimethylsulfat in wässriger Lösung auf dem Wasserbade bis zur sauren Reaktion behandelt, liefert ein alkaliunlösliches Öl mit 47·38 %  $OCH_3$ . (Ber. für  $C_6H_3(OCH_3)_3$ , 55·35 %  $OCH_3$ ).

#### Orcin mit Dimethylsulfat.

Orcin mit der dreifachen Menge Kali und Dimethylsulfat in wässriger Lösung behandelt, gibt ein alkaliunlösliches Öl vom Siedepunkte 135 bis 150° (13 mm) und dem Methoxylgehalte von 36·35. (Berechnet für  $C_6H_3CH_3(OCH_3)_2$ : 40·78 %  $OCH_3$ ).

### Phloroglucindicarbonsäureester mit Diazomethan.

Der Versuch der Behandlung dieser Substanz mit Diazomethan ist aus folgendem Grunde gemacht worden. Bei Gelegenheit der Darstellung des Phloroglucindicarbonsäureesters haben wir die Erfahrung gemacht, daß man bei der Analyse die richtigen Zahlen bereits bekommt in einem Stadium, wo der Schmelzpunkt noch um 15 bis 20° tiefer liegt als der für diese Substanz charakteristische.

Man konnte an die Anwesenheit einer zweiten tautomeren Form denken und nachdem verschiedene Versuche zur Trennung mißlungen waren, wollten wir die eine Form durch die Einwirkung von Diazomethan fixieren, um dann die andere leichter nachweisen zu können. Bevor wir an diese Aufgabe herantraten, mußten wir natürlich das Verhalten des Esters mit richtigem Schmelzpunkte gegen Diazomethan kennen.

Der verwendete Phloroglucindicarbonsäureester zeigte den Schmelzpunkt 105 bis 108° und gab bei der Analyse folgende Werte:

0.1880 g Substanz bei 100° getrocknet nach Zeisel 0.3257 g Jodsilber.

$C_6H(OH)_3(COOC_2H_5)_2$ : Gefunden 33.23  $OC_2H_5$ . Berechnet: 33.34.

Mit Diazomethan behandelt, reagierte er sehr lebhaft. Nach 24 Stunden wurde der Überschuß abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Konstanter Schmelzpunkt bei 88 bis 91°.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgende Daten:

0.1561 g Substanz nach Zeisel 0.5835 g Jodsilber.

$C_6H(OCH_3)_3(COOC_2H_5)_2$ : Gefunden 28.71  $OC_2H_5$ ; 29.65  $OCH_3$ .  
Berechnet: 28.84  $OC_2H_5$ ; 29.85  $OCH_3$ .

Der weitere Versuch mit dem Ester von niederem Schmelzpunkte mißlang, indem neben Trimethylätherester keine andere Substanz isoliert werden konnte.



**Succinylobernsteinsäureester mit Diazomethan.**

Dieser Versuch ist durch das merkwürdige Resultat des vorangehenden veranlaßt worden. Es war aber gar keine Reaktion bemerkbar. Nach zwölf Stunden ist der Überschuß von Diazomethan abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert worden. Wir erhielten zwei Fraktionen vom Schmelzpunkte 126 bis 127° und der Mischschmelzpunkt mit Succinylobernsteinsäureester zeigte keine Depression.

---

## Notiz über Hexa- und Pentamethylphloroglucin

von

**J. Herzig**, k. M. k. Akad., und **Br. Erthal**.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

Nachdem jetzt durch die Methylierung in wässriger alkalischer Lösung sehr leicht und bequem reines Hexamethylphloroglucin erhalten werden konnte, gedachten wir einige bisher aus Mangel an Material nicht genügend studierte Reaktionen zu untersuchen.

Die tautomeren Phloroglucinderivate haben die typischen Ketonreaktionen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht geliefert. Wir haben nunmehr negative Resultate bei Hexamethylphloroglucin auch mit Paranitrophenylhydrazin und Semicarbazid zu verzeichnen. Ebenso wenig konnten wir eine Einwirkung von Amylnitrit konstatieren. Reduktionen, unter anderen auch nach Willstätter mit Platin, mißlingen, indem das Hexamethylphloroglucin ganz unverändert blieb. Schließlich konnten wir aber doch das Hexamethylphloroglucin mit Magnesiumjodmethyl nach Grignard in Reaktion bringen.

Zu 3 g Magnesiumspänen fügten wir etwa 40  $\text{cm}^3$  über Natrium getrockneten Äther und 12.5 g Jodmethyl. Die Mengen sind so bemessen, daß etwa 1 g Magnesium ungelöst bleibt. Durch Erwärmen oder Hinzufügen eines Körnchens Jod wird die Reaktion eingeleitet; das Magnesium löste sich unter bedeutender Wärmeentwicklung und, nachdem sich die Reaktion beruhigt hatte, wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurden dann 3 g

Hexamethylphloroglucin, in  $50\text{ cm}^3$  trockenem Äther gelöst, hinzugetröpfelt. Es stellte sich anfangs lebhafte Reaktion ein; das Reaktionsgemisch wurde dann durch eine Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzten wir verdünnte Salzsäure hinzu und extrahierten die organische Substanz mit Äther, welcher beim Abdestillieren  $2.8\text{ g}$  fester Substanz hinterließ. Auch beim Arbeiten mit größeren Mengen wurden ähnliche Ausbeuten erzielt, so z. B. zweimal aus je  $10\text{ g}$  Hexamethylphloroglucin je  $8\text{ g}$  Reaktionsprodukt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton konnten wir unter geringen Verlusten die Substanz auf den konstanten Schmelzpunkt  $258$  bis  $260^\circ$  bringen.

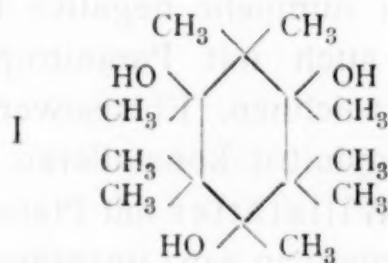
Die Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat.

I.  $0.3060\text{ g}$  Substanz gaben  $0.3205\text{ g}$  Wasser und  $0.7800\text{ g}$  Kohlensäure.

II.  $0.1080\text{ g}$  „ „ „  $0.1130\text{ g}$  „ „ „  $0.2758\text{ g}$  „ „ „

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_3$ . Gef. C I  $69.51$ , II  $69.54$ ; H I  $11.71$ , II  $11.70$ . Ber. C  $69.76$ ; H  $11.62$ .

Die Methoxylbestimmung verlief rein negativ. Nach diesen Ergebnissen dürfte sich tatsächlich der erwartete dreiwertige Alkohol I gebildet haben:



Weitere Versuche zur Aufklärung dieser Substanz ergaben kein positives Resultat. Der Körper ist in Alkohol unlöslich, im Kohlensäurestrome unzersetzt sublimierbar und erweist sich als gegen viele Reagenzien vollkommen resistent. Hieher gehören Essigsäureanhydrid mit und ohne Natriumacetat, Diazomethan, Phenylisocyanat, Kali und Dimethylsulfat und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Ätznatron oder Pyridin. In allen anderen Fällen, wo scheinbar eine Einwirkung stattfand, trat vollkommene Verschmierung ein, so daß kein faßbares Reaktionsprodukt erhalten werden konnte. In diese Kategorie fallen: die



Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure, von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, von Acetylchlorid und von Thionylchlorid.

Mit Rücksicht auf diese Umstände möchten wir nicht ermangeln, die Tatsache zu erwähnen, daß wir die Darstellung dieser Verbindung mit demselben Erfolge noch zweimal wiederholt haben. Aus je 7 g wurden 7 g, respektive 5.5 g vom Schmelzpunkte 258 bis 260° erhalten und die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0.2045 g Substanz gaben 0.2092 Wasser und 0.5223 g Kohlensäure.  
II. 0.2350 g        »        0.2450        »        0.5995 g        »

$C_{15}H_{30}O_3$ : Gef. C 69.59, II 69.56; H 11.49, II 11.66. Ber. C 69.76; H 11.62.

#### Einwirkung des Grignard-Reagens auf Pentamethylphloroglucinmethylläther.

Viel merkwürdiger ging die Einwirkung auf den Pentamethylphloroglucinmonomethylläther vor sich. Die Darstellung war genau so, wie beim Hexamethylphloroglucin oben beschrieben. Es resultierte eine Substanz, welche, aus Petroläther umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 67 bis 68° besaß. Mit dem Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkte 52 bis 55° gemischt, schmolz sie bei 30 bis 35°. Sie erwies sich als frei von Methoxylgruppen und die Analyse ergab folgende Daten.

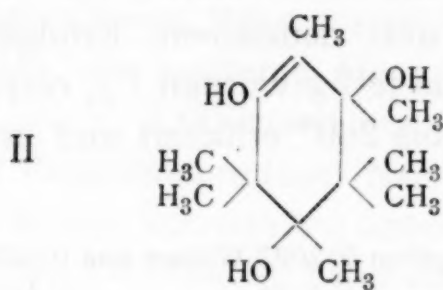
0.2235 g Substanz (im Vakuum getrocknet) 0.6085 g Kohlensäure und 0.2150 g Wasser.

$C_{13}H_{22}O_2$ : Gef. C 74.23; H 10.76. Ber. C 74.28; H. 10.47.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieben die Zahlen konstant. Auch wurde die Darstellung mit dem gleichen Erfolge wiederholt und die Substanz neuerdings analysiert. Wir erhielten so bei weiteren drei Analysen folgende Werte: C 74.34, 74.22, 74.28; H 10.70, 10.71, 10.73.

Die Ausbeute war schwankend, aber bei beiden Darstellungen nicht so gut wie beim Hexamethylphloroglucin. Obwohl das Reaktionsprodukt methoxylfrei ist, konnten wir es bis jetzt aus dem Pentamethylphloroglucin selbst nicht erhalten.

Eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{22}O_2$  könnte aus dem normalerweise zu erwartenden Alkohol II durch Abspaltung eines Mol Wasser entstehen und es ergeben sich eine Reihe von Möglichkeiten. Die Frage ist aber vorläufig nicht



sprachreif, weil das Studium dieser Verbindung aus verschiedenen Gründen nicht genügend gründlich und ausführlich gestaltet werden konnte. Nach Beschaffung des nötigen Ausgangsmaterials behalten wir uns die weitere Untersuchung dieser Substanz sowie die der oben beschriebenen Verbindung vor.

# Über den Austausch primärer, sekundärer und tertiärer Alkyle bei den Estern organischer Säuren

von

Dr. Michael Pfannl.

Aus dem II. chem. Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1911.)

Im Februarheft der Monatshefte, 31, 111 (1910) berichtete T. Komnenos über die Umwandlung des Acetylentetracarbonsäuretetraäthylesters in den entsprechenden Tetramethylester unter dem Einfluß von Natriummethylat und Methylalkohol und über den zugehörigen Rückumlagerungsprozeß; am Schluß jener Abhandlung behielt sich der Autor die Anwendung dieser Reaktion auf andere Säuren vor.

Unabhängig und in Unkenntnis hiervon habe ich denselben reversiblen Alkylaustausch bei den Estern der Terephtalsäure, Benzoesäure und Oxalsäure nachgewiesen und auch über die Natur dieses Prozesses mit großer Wahrscheinlichkeit auf Grund experimenteller Ergebnisse Aufschluß geben können;<sup>1</sup> es ist dies ein neuerlicher Beleg für die bedauerliche Häufigkeit der Erscheinung, daß an ganz verschiedenen Orten und von mehreren außer allem persönlichen Konnex stehenden Personen ein und dasselbe Arbeitsgebiet gleichzeitig oder fast gleichzeitig angeschnitten wird.

Nach der Veröffentlichung meiner Abhandlung sind zwei weitere Arbeiten<sup>2</sup> von Komnenos über diesen Gegenstand erschienen; sie behandeln fast ausschließlich den Austausch

---

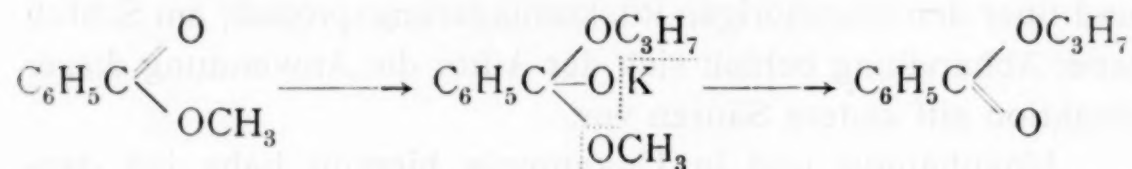
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 301 (1910).

<sup>2</sup> Ebenda, 31, 687 (1910), und 32, 77 (1911).



und Rücktausch von Methyl und Äthyl, und zwar an Acetessigsäure, Bernsteinsäure und Phenylessigsäure, also an anderen als den von mir gewählten Säuren. Eine engere Berührung der beiden Themata findet nur insofern statt, als Komnenos im letzten Teil seiner dritten<sup>1</sup> Arbeit über die Umsetzung von Äthylbenzoat in Methylbenzoat berichtet. Während ich, wie in meiner damaligen Veröffentlichung<sup>2</sup> ersichtlich ist, Methylbenzoat so gut wie quantitativ in Propylbenzoat überführen konnte, erhielt Komnenos aus Äthylbenzoat nur wenig reines Methylbenzoat; es bedeutet dies aber keinen Widerspruch zwischen den beiden Resultaten, da ich mit sehr geringen, Komnenos aber mit sehr bedeutenden Alkalimengen arbeitete und dadurch Gelegenheit zu weitgehender Verseifung gab.

\* In der erwähnten Arbeit, »Über den Austausch der Alkyle in den Estern organischer Säuren,«<sup>2</sup> sprach ich — im Gegensatz zu Kremann, der die katalytische Natur des Prozesses betont — die Ansicht aus, daß die Umsetzung, z. B. das Methyl in Propylbenzoat nach dem Schema:



im Sinne des Massenwirkungsgesetzes erfolge, und stützte dies auf die am Ende der Einleitung<sup>3</sup> angeführten fünf Tatsachen: 1. auf den Umstand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der verwendeten Alkalimenge direkt proportional ist, 2. auf die Beobachtung, daß ohne Alkali Umsetzung nicht konstatiert werden konnte etc. etc. Ich halte nach wie vor, insbesondere gestützt auf die erwähnte Proportionalität zwischen Umsetzungsgeschwindigkeit und Alkalimenge, an meiner Ansicht fest. Nur bezüglich des Ausbleibens der Reaktion ohne Alkali präzisiere ich — einem privatim geäußerten Einwand Prof. Kremann's stattgebend —, daß diesem Umstand nicht die Sicherheit des Beweises zukommt, weil Fälle zweifellos katalytischer Wirkung bekannt

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 32, 87 (1911).

<sup>2</sup> Ebenda, 31, 315 (1910).

<sup>3</sup> Ebenda, 31, 306 (1911).

sind, in denen doch ohne Katalysator die Reaktion scheinbar ausbleibt. Aber da jene Fälle Ausnahmserscheinungen sind, bleibt die Tatsache, daß der Alkylaustausch trotz des Erhitzens ohne Alkali nicht stattfand oder wenigstens nicht nachgewiesen werden konnte, immer noch ein Wahrscheinlichkeitsbeweis.

Ferner sprach ich anlässlich der Zitierung der Kremmannschen Arbeiten die Ansicht aus, daß der Autor in der ersten Abhandlung<sup>1</sup> ein durch das Energieprinzip zugunsten des einfacheren Esters verschobenes Gleichgewicht, in der zweiten<sup>2</sup> ein frei bewegliches annähme. Herr Prof. Kremmann ersuchte mich, gelegentlich eines weiteren Berichtes über dieses Thema mitzuteilen, daß dies einer mißverständlichen Auffassung entspringe und er schon in der ersten Abhandlung ein frei bewegliches Gleichgewicht annähme; dem bin ich hiermit nachgekommen. Ich muß aber, um den Schein zu vermeiden, eine leichtfertige Behauptung aufgestellt zu haben, auf die diesbezügliche Stelle (Monatshefte für Chemie, 26, 791, Zeile 19 von oben bis 792, Zeile 12 von oben) verweisen, welche Stelle sehr leicht zu jenem Mißverständnis führt.

Zweck der vorliegenden Arbeit war: erstens die Untersuchung, ob auch sekundäre und tertiäre Alkyle mit primären in Wechselwirkung treten, und zweitens die Feststellung, in welcher Weise die Länge und Struktur des Alkyls und insbesondere sein sekundärer oder tertiärer Charakter die Umsetzungsgeschwindigkeit beeinflussen. Angewendet wurde in Fortsetzung meiner oft erwähnten früheren Arbeit<sup>3</sup> als Alkohol von steigendem C-Gehalt (Methyl-, Äthyl-, Propyl-) normaler Butylalkohol, als Alkohol mit verzweigter Kette Isobutylalkohol, als Vertreter der sekundären Alkohole Isopropylalkohol und der tertiären Trimethylcarbinol; an Säuren fast immer Terephtalsäure, in einem Falle auch Benzoesäure. Zur Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendete ich die in den Monatsheften für Chemie, 31, 303, Zeile 16 von oben bis 31, 304, Zeile 1 von oben genau angegebene Methode. Es

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 783 (1905).

<sup>2</sup> Ebenda, 29, 23 (1908).

<sup>3</sup> Ebenda, 31, 301 (1910).

wurde jeweils die 0.5 g Terephtalsäuredimethylester entsprechende Menge des höheren Esters in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol dem Umwandlungsprozeß unterzogen, so daß äquimolekulare Lösungen vorlagen; da die Löslichkeit des Terephtalsäuredimethylesters in absolutem Methylalkohol etwa 1 : 100 ist, mußte bei bestimmter, äquimolekular gleich weit vorgeschrittener, zirka 20 prozentiger Umwandlung eine Übersättigung an gebildetem Dimethylester stattfinden und mithin Abscheidung desselben eintreten.

Bei Wahrung dieser Verhältnisse verstrichen zwischen dem Zufügen der zur Verseifung einer Alkylgruppe ausreichenden Methylatmenge und der Dimethylesterabscheidung bei Verwendung von:

Diäthylester .....	1 Minute	40 Sekunden	
Dinormalpropylester .....	3 Minuten	50	»
Dinormalbutylester .....	3	»	30 »
Diisobutylester .....	5	»	40 »
Diisopropylester (sec.) ....	14	»	10 »

Beim Ditertiärbutylester trat innerhalb 48 Stunden keine krystallinische Abscheidung mehr ein.

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß die Länge des Alkyls die Umwandlungsgeschwindigkeit nur wenig beeinflusst, die Verzweigung der Kette jedoch und insbesondere der sekundäre und tertiäre Charakter des Alkyls in stärkerem und stärkstem Maße verzögernd wirken.

Es sei hier vorgreifend erwähnt, daß der Austausch von Methyl gegen die sekundäre Isopropylgruppe in den Estern der Terephtalsäure ebenso glatt erfolgt wie der Austausch gegen primäre Alkyle, nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur und mit sehr geringen Alkalimengen, der Austausch von Methyl gegen die tertiäre Butylgruppe hingegen nur bei Anwendung beträchtlicher Alkalimengen und in der Hitze, aber selbst dann noch nicht quantitativ, stattfindet. Trotzdem konnte ich die bisnun noch nicht bekannten Ester der Benzoesäure und Terephtalsäure mit Tertiärbutyl in einwandfreier Weise isolieren und in ihren Eigenschaften festlegen.



Die Methode des Alkylaustausches in den Estern organischer Säuren durch Alkylat eignet sich außerordentlich gut zur Darstellung schwer herstellbarer Ester von einem leichter zugänglichen aus. Hat man z. B. den Dimethylester der Terephthalsäure<sup>1</sup> zur Hand und ist der zu verwendende Alkohol bereits trocken, so genügt ein Tag reichlich, um jeden beliebigen anderen Ester rein und in guter Ausbeute zu erhalten; bei flüssigen Estern, wie z. B. bei den Estern der Benzoesäure, sind wegen der fraktionierten Destillation 2 bis 3 Tage erforderlich; wie die Darstellung des Tertiärbutylterephthalats zeigt, ist die Methode auch dort noch anwendbar, wo alle anderen Verfahren ergebnislos verlaufen.<sup>2</sup>

### Experimenteller Teil.

#### Benzoessäure: Austausch von Methyl gegen Tertiärbutyl.

Beim ersten Versuch wurden 10 g benzoesaures Methyl vom Siedepunkt 196° in etwa 100 g über Kalk destilliertem, vor Zugabe des Methylbenzoats festem Trimethylcarbinol gelöst und mit einem Zehntel der zur Verseifung notwendigen Menge tertiären Kaliumbutylats 24 Stunden stehen gelassen; es schied etwa 1 g benzoesaures Kalium ab, d. h. alles Alkylat war zur Verseifung verbraucht worden. Die vom abgeschiedenen Kaliumbenzoat getrennte Lösung wurde fraktioniert destilliert; ich erhielt so außer Trimethylcarbinol 7 bis 8 g reinen Benzoessäuremethylester vom Siedepunkt 195 bis 198° zurück. Die Reaktion geht also bei Anwendung von einem Zehntel der zur Verseifung nötigen Menge Alkalis in der Kälte nicht vor sich.

Es wurde deshalb beim zweiten Versuch mit der zur Gesamtverseifung nötigen Menge Tertiärbutylats gearbeitet und eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde abkühlen gelassen, die ausgeschiedenen, auffallend geringen Mengen von benzoesaurem Kalium durch Zugabe von Wasser in Lösung gebracht und die Menge des noch vorhandenen Alkalis mit

<sup>1</sup> Sehr leicht und rasch darstellbar. *Annalen*, 245, 141.

<sup>2</sup> *Berl. Ber.*, 10, 1742.

$\frac{1}{1}$  normaler  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Phenolphthalein als Indikator titrimetrisch bestimmt. Unverbraucht waren zirka 80% des zugefügten Alkalis; es mußten also 80% des verwendeten Esters in unveränderter Form oder als Tertiärbutylbenzoat vorhanden sein. Zu dessen Gewinnung wurde ausgeäthert, der Äther mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers schnellte das Thermometer auf  $195^\circ$  empor und stieg dann langsam, ohne eine Konstanz zu erreichen, bis  $230^\circ$ ; aufgefangen wurde von  $206$  bis  $230^\circ$ . Die letzten Anteile erstarrten im Kühler zu einer bei  $122\frac{1}{4}^\circ$  schmelzenden Masse weißer, diamantglänzender Nadeln; auch im Destillat begannen sich lange weiße Nadeln abzuscheiden.

Diese Nadeln wurden abfiltriert und das Destillat abermals der Destillation unterworfen; wieder stieg das Thermometer, ohne eine Konstanz zu erreichen, von  $210$  bis  $230^\circ$ , wieder erstarrten die letzten Anteile und wieder schied das Destillat die gleichen weißen Nadeln ab, nur noch in erheblicherem Maße.

Dasselbe Spiel wiederholte sich des öfteren. Alle Anteile jener weißen Substanz zeigten nach dem Abpressen auf der Tonplatte oder Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther den Schmelzpunkt  $122^\circ$ , gesammelt destilliert den Siedepunkt  $142^\circ$  und erwiesen sich hierdurch, sowie durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und ihren Säurecharakter als Benzoesäure. Dadurch, sowie durch den auftretenden, an Leuchtgas erinnernden Geruch wurde ich auf die Vermutung gebracht, daß ursprünglich Tertiärbutylbenzoat vorgelegen haben müsse, das beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Benzoesäure und Butylen zerfalle, welche Vermutung sich als richtig erweisen sollte.

Es wurde deshalb beim dritten Versuch mit Beibehaltung aller übrigen Verhältnisse die fraktionierte Destillation des Ätherrückstandes im Vakuum vorgenommen.

Es ging über:

Der Vorlauf, bestehend aus Trimethylcarbinolhydrat  
bei  $34$  bis  $20\text{ mm}$  Druck und  $22$  bis  $30^\circ$  Innentemperatur;

eine Esterfraktion

bei 11 *mm* Druck zwischen 90 und 100° Innentemperatur.

Diese Esterfraktion wog 8 g und wurde durch nochmalige Fraktionierung in zwei Teile zerlegt. Die Fraktion von niedrigerem Siedepunkt wog 1.5 g und ging über

bei 13 bis 14 *mm* Druck von 92 bis 96.5° Innentemperatur.

Die Hauptmenge wog 6.5 g und destillierte

bei 13 bis 14 *mm* Druck von 97 bis 100° Innentemperatur.

Diese Hauptfraktion wurde analysiert. Sie ergab einen gegenüber den Werten des Butylbenzoats um je 0.6% zu niederen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, erwies sich also als fast reines Tertiärbutylbenzoat. Trotzdem wurde sie einer nochmaligen Fraktionierung unterzogen.

Es resultierten 1 bis 2 g Vorlauf, übergehend

bei 10 *mm* Druck von 90 bis 93° Innentemperatur,

und 3 bis 4 g Hauptmenge, übergehend

bei 10 *mm* Druck von 94 bis 95° Innentemperatur.

Diese höchstsiedende, im Intervall eines Grades übergehende Fraktion erwies sich als Tertiärbutylbenzoat.

I. 0.1600 g Substanz gaben 0.4332 g CO<sub>2</sub> und 0.105 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1822 g Substanz gaben 0.4950 g CO<sub>2</sub> und 0.1260 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

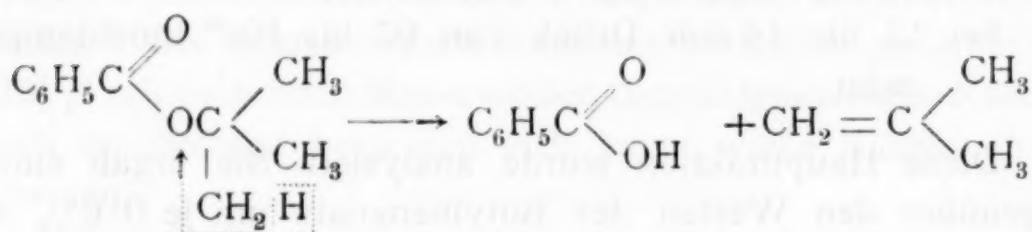
	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C .....	73.84	74.1	74.1
H .....	7.40	7.75	7.9

Schließlich wurde ein Teil dieses Esters mit Kalilauge 1:1 verseift; es trat der deutliche Geruch des Trimethylcarbinols auf.

Der Trimethylcarbinolester der Benzoesäure ist eine stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, die sich weder äußerlich,



noch durch den Geruch von den anderen Benzoesäureestern unterscheidet. Er siedet bei einem Druck von 10 *mm* bei 94°, um zirka 20° höher als Methylbenzoat, welches bei 10 *mm* Druck bei 75 bis 76° siedet. Bei gewöhnlichem Druck beginnt die Destillation bei 213°, also 18° höher als die des niedrigeren Homologen. Ich habe mich davon überzeugt, daß auch das analysenreine Produkt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck allmählich unter Abscheidung von Benzoesäure zersetzt wird, vermutlich nach dem Schema:



ähnlich wie beim Erhitzen von Trimethylcarbinol mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>1</sup> Es zeigte sich also, daß bei einstündigem Erhitzen von Methylbenzoat mit der berechneten Menge Tertiärbutylats in tertiärbutylalkoholischer Lösung nicht quantitativ, aber zum größten Teil Austausch des Methyls gegen Tertiärbutyl stattfand und nur etwa 20% des verwendeten Alkylats zur Verseifung verbraucht wurden.

#### Terephtalsäure: Austausch von Methyl gegen Normal-Butyl und Isobutyl.

3 g Terephtalsäuredimethylester wurden in zirka 30 g<sup>2</sup> trockenem normalen Butylalkohol suspendiert und mit einem Fünftel der zur Verseifung einer Methylgruppe nötigen normalen Butylatmenge versetzt. Der Dimethylester ging allmählich (im Verlauf einer Stunde) völlig in Lösung. Nach 24stündigem Stehen wurde Wasser zugefügt und zurücktitriert; es war fast alles Alkali verbraucht. Aus der wässrigen Suspension wurde durch Äther Ester und Alkohol ausgeschüttelt und beim Eindampfen auf dem Wasserbad ein stark lichtbrechendes Öl zurückbehalten, das längere Zeit im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen gelassen wurde; dieses Öl wurde analysiert.

<sup>1</sup> Annalen, 144, 22.

<sup>2</sup> Stets wurde etwa das zehnfache Gewicht Lösungsmittel verwendet.

0.1471 g trockenen Öles gaben 0.3710 g CO<sub>2</sub> und 0.1004 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
C .....	68.78	69.01
H <sub>2</sub> .....	7.65	7.99

In der Literatur<sup>1</sup> findet sich die Angabe, daß der Dinormalbutylester ein Öl sei, das nicht zur Krystallisation gebracht werden könnte; es gelang mir bereits durch Eis, besser durch eine Kältemischung, das Öl zum Erstarren (in langen weißen Nadeln) zu bringen. Durch Saugen wurde das Öl in ein Schmelzpunktsröhrchen gebracht und erstarren gelassen. In einem anfänglich unter 0° abgekühlten Schmelzpunktsapparat schmolz es scharf bei +16°.

Die Umsetzung verlief quantitativ; unveränderter Dimethylester konnte nicht nachgewiesen werden.

Genau in der gleichen Weise wurde bei der Darstellung des Diisobutylesters gearbeitet, nur daß bloß ein Zehntel der zur Verseifung einer Methylgruppe nötigen Isobutylatmenge zugefügt wurde. Die Rücktitration ergab, daß nur etwa 30% des zugefügten Alkalis zur Verseifung verbraucht waren; auf weiteren Wasserzusatz bildeten sich zwei klare Schichten. Erst als durch Zusatz von ziemlich viel Wasser die isobutylalkoholische Schicht völlig verschwunden war, schied der Ester in Form starker Trübung ab, die sich bei längerem Stehen unter Kühlung zu leicht filtrierbaren Klümpchen zusammenballte. Nach dem Umkrystallisieren zeigte der Ester den Schmelzpunkt 55°<sup>2</sup> und wog 6.84 g, d. h. ich gewann von 5 g verwendeten Dimethylester etwa 4.77 g als Diisobutylester zurück.

Die Analyse ergab:

- I. 0.1405 g vakuumtrockene Substanz gaben 0.3578 g CO<sub>2</sub> und 0.0965 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1480 g vakuumtrockene Substanz gaben 0.3741 g CO<sub>2</sub> und 0.1025 g H<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 10, 1742.

<sup>2</sup> Ebenda, ist 52.5 als Schmelzpunkt angegeben.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{22}O_4$
	I.	II.	
C .....	69·45	68·94	69·01
H .....	7·70	7·76	7·98

Die Umsetzung des Terephtalsäuredimethylesters zu Diisobutylester geht also sehr leicht und quantitativ von statten.

#### Terephtalsäure: Austausch von Methyl gegen Isopropyl.

Der Isopropylester der Terephtalsäure zeigte eine auffallende Tendenz zur Verseifung zu Isopropyläthersäure. Verwendet wurde die zur Verseifung einer Methylgruppe nötige Isopropylatmenge. Da die nach dem Verschwinden des Dimethylterephtalats klare Lösung nach etwa 30 Minuten einen Niederschlag vom — wie sich später herausstellte — Kaliumsalz der Isopropyläthersäure abschied, unterbrach ich schon nach dieser Zeit den Umwandlungsprozeß durch Zufügen von Wasser. Dabei ging der ausgeschiedene Niederschlag in Lösung, worauf auf Zusatz von viel Wasser der neutrale Ester in Gestalt krystallinischer Klümpchen abschied. Zur Verseifung waren etwa 30% des Alkylats verbraucht. Die Äthersäure wurde späterhin durch Ansäuern des Filtrats ausgefällt.

Die krystallinen Klümpchen von Diisopropylterephtalat wurden auf der Tonplatte zerrieben, im Vakuum getrocknet und aus sehr wenig Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz zeigte vor und nach Umkrystallisation den Schmelzpunkt des Diisopropylesters der Terephtalsäure  $= 55^\circ$ . Ich erhielt so 2·7 g Substanz, entsprechend 70% der dem verwendeten Dimethylester zugrunde liegenden Säure. Es war also der ganze nicht verseifte Anteil in Diisopropylester übergeführt worden; dementsprechend konnte unveränderter Dimethylester nicht nachgewiesen werden.

0·1274 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·3134 g  $CO_2$  und 0·082 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4$
C .....	67·09	67·15
H .....	7·55	7·27



Die aus dem angesäuerten Filtrat abgeschiedenen Flocken wurden abgenutscht und aus heißem Benzin umkrystallisiert. Aus der Lösung schied die Substanz beim Erkalten in feinsten Nadeln aus; sie zeigte den scharfen Schmelzpunkt  $166^{\circ}$  und gab folgende Analysenwerte:

0.124 g vakuumtrockene Substanz gaben 0.2900 g  $\text{CO}_2$  und 0.0633 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$
C .....	63.78	63.43
H .....	5.72	5.82

Die Isopropyläthersäure der Terephtalsäure ist weiß und wasserunlöslich, sehr leicht löslich hingegen in Alkohol und Äther; ihr Natriumsalz ist leicht löslich, der Schmelzpunkt ist  $166^{\circ}$ .

#### Terephtalsäure: Austausch von Methyl gegen Tertiärbutyl.

Der Versuch, den Dimethylester der Terephtalsäure mit unzureichenden Mengen Kaliumtertiärbutylats in den Tertiärbutylester überzuführen, verlief ergebnislos, gleichviel, ob in der Kälte oder am Rückflußkühler gearbeitet wurde. In beiden Fällen erhielt ich, abgesehen vom verseiften Anteil, den verwendeten Dimethylester unverändert zurück. Es wurde deshalb in den folgenden zwei Versuchen mit der zur Verseifung einer Methylgruppe nötigen Tertiärbutylatmenge gearbeitet und bei Versuch 1 1 Stunde 30 Minuten, bei Versuch 2 aber 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Da das dreistündige Kochen, abgesehen von einer unwesentlichen Zunahme der verseiften Estermenge, die Ergebnisse nicht veränderte, werde ich nur über das Resultat des Eineinhalbstundenversuches berichten; verwendet wurden 2 g Dimethylester.

Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und die Menge des noch vorhandenen Alkalis mit etwa 48% ermittelt. Der vorhandene Niederschlag von Kaliumterephtalat löste sich bei Wasserzusatz völlig auf; es konnte also so gut wie kein Dimethylester mehr vorhanden sein. Auf Zusatz von

so viel Wasser, daß die Trimethylcarbinolschicht völlig verschwand, schied ein dicker, leicht filtrierbarer Niederschlag ab, der, auf die Tonplatte gebracht und getrocknet, sich schon durch den Schmelzpunkt als Gemenge verriet. Die Masse schmolz trüb bei  $47^\circ$  und wurde erst bei zirka  $90^\circ$  völlig klar. Sie enthielt keine in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löslichen Bestandteile, folglich auch keine Äthersäuren. Die wässrige Lösung schied beim Ansäuern nur Terephtalsäure ab. Das Estergemisch wog  $2.27\text{ g}$  und wurde aus absolutem Methylalkohol fraktioniert krystallisiert.

Die sehr mühsam fraktionierte Krystallisation führte zur Gewinnung eines in Methylalkohol ziemlich schwer löslichen (1 : 40), in dicken glänzenden Prismen krystallisierenden Körpers vom scharfen Schmelzpunkt  $118^\circ$ , den die Analyse als Ditertiärbutylester ergab:

- I.  $0.1176\text{ g}$  vakuumtrockene Substanz gaben  $0.2972\text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0.0829\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II.  $0.1214\text{ g}$  vakuumtrockene Substanz gaben  $0.3100\text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0.0883\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$
	I	II	
C .....	68.93	69.64	69.01
H .....	7.9	8.15	7.99

Ein Teil des reinen Esters wurde mit KOH (1 : 1) zu verseifen versucht. Dies gelang nicht, doch trat beim Erhitzen mit festem Ätzkali der deutliche Geruch des Trimethylcarbinols auf.

Ich habe in meiner früheren Arbeit berichtet,<sup>1</sup> daß, wenn ein Estergemenge vorliegt, die vollständige Trennung der einzelnen Individuen nicht oder außerordentlich schwer gelingt, auch wenn die Unterschiede in der Löslichkeit der einzelnen Komponenten sehr große sind; ich konnte dementsprechend hier trotz aller Bemühung nicht mehr als  $0.25\text{ g}$  reinen Ditertiärbutylester erhalten, obwohl in den leichter

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 311 (1910), Zeile 17 von unten.

löslichen Teilen zweifellos noch beträchtliche Mengen desselben vorhanden waren. Und wie ich im früher<sup>1</sup> zitierten Fall aus der Mischung zweier Ester den schwerer löslichen zwar in geringen Mengen rein erhalten konnte, den leichter löslichen aber gar nicht, so war dies auch hier wieder der Fall; es gelang mir nicht, aus den leichter löslichen Fraktionen eine Substanz von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Die leichtest lösliche schmolz noch innerhalb des kleinsten Intervalles, zwischen 56 und 60° und ergab bei der Analyse Werte, die annähernd in der Mitte liegen zwischen denen des Ditertiärbutylesters und des Methyltertiärbutylesters. Es wird also die Annahme nicht falsch sein, daß mindestens etwa 50% Ditertiärbutylester noch in jenem Gemische vorhanden seien, wonach dann bei der Umlagerung

50% des verwendeten Dimethylesters verseift,  
25% in Ditertiärbutylester und weitere  
25% in den Methyltertiärbutylester

übergeführt worden wären. Sieht man von diesen nicht strikte bewiesenen Tatsachen ab, so lautet das Resultat:

50% des Ausgangsmaterials wurden verseift, etwa 10% als reiner Ditertiärbutylester gewonnen und 40% bleiben als Estergemenge von mutmaßlich Ditertiärbutylester und Methyltertiärbutylester ungetrennt. Unveränderter Dimethylester wurde auch nicht in Spuren nachgewiesen.

Es bleibt mir nur noch zu erwähnen, daß ich den Versuch, ob und in welcher Zeit Ditertiärbutylester in methylalkoholischer Lösung in Dimethylester zurückverwandelt wird, in einer Lösung vornahm, in der die Menge des zugrunde liegenden Dimethylesters zum Alkohol im Verhältnis 1:40 stand, weil bei geringerer Alkoholmenge der Ditertiärbutylester nicht in Lösung gebracht werden konnte. Da ich aber hier die zur Verseifung beider Alkyle nötige Alkylatmenge anwendete, mußte die Ausscheidungszeit gleich bleiben, da ja bei verdoppelter Alkalimenge die 40prozentige Umwandlungsphase ebenso rasch erreicht werden muß wie bei einfacher Alkalimenge die

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 311 (1910), Zeile 17 von unten.



20prozentige. Ich habe mich zur Vorsicht noch überzeugt, daß Dinormalpropylester, im Verhältnis 1 : 20 in absolutem Methylalkohol gelöst und mit der zur Verseifung einer Alkylgruppe nötigen Menge Methylats versetzt, zur selben Zeit Dimethylester abschied wie beim Lösungsverhältnis 1 : 40 bei Zugabe der zur Verseifung beider Alkyle ausreichenden Methylatmenge.

# Über die Elektrolyse der Lösungen einiger fettsaurer Salze in den entsprechenden wasserfreien Säuren

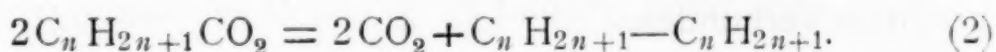
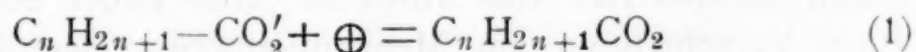
von

K. Hopfgartner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

Verliefe die elektrolytische Zersetzung der in Wasser gelösten fettsauren Salze vollkommen glatt und ohne Nebenreaktionen, so müßte der Anodenvorgang an unangreifbaren Elektroden sich durch die Gleichungen darstellen lassen:



D. h. : An der Anode werden Säureanionen entladen und es entsteht hierauf aus ihnen durch sekundären, mit der Elektrolyse nicht mehr in unmittelbarem Zusammenhange stehenden Zerfall<sup>1</sup> Kohlendioxyd und ein Paraffinkohlenwasserstoff. Denkt man sich diesen ebenfalls gasförmig, so gehört zu zwei Raumteilen Kohlendioxyd ein Volumen des Kohlenwasserstoffdampfes.

An der Kathode werden die Kationen des angewendeten Salzes entladen. Falls es sich um Alkalisalze handelt, reagieren sie dann mit dem Wasser und es wird gasförmiger Wasserstoff

<sup>1</sup> Dabei haben Versuche von Kaufler und Herzog die temporäre Existenz freier Alkylgruppen wahrscheinlich gemacht, wenigstens bei der Elektrolyse von Acetat. Berl. Ber., 42, 3858 (1909).

entwickelt, und zwar auf die zwei Raumteile Kohlendioxyd an der Anode ein Raumteil Wasserstoff.

Dies ist seit Kolbe's<sup>1</sup> grundlegenden Versuchen durch zahlreiche Arbeiten<sup>2</sup> wohl zweifellos festgestellt.

Nun verläuft aber die Elektrolyse der fettsauren Salze in wässriger Lösung, wie schon Kolbe ermittelte und viele andere Forscher bestätigten, fast niemals genau so, sondern neben den drei nach den eben gegebenen Darlegungen zu erwartenden Stoffen: Wasserstoff an der Kathode, Kohlendioxyd und Paraffinkohlenwasserstoff an der Anode, findet man noch eine Anzahl anderer, von welchen Sauerstoff, ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, Alkohole und Säureester hervorgehoben werden sollen. Das Mengenverhältnis aller dieser Produkte wechselt von einem fettsauren Salze zum anderen und bei jedem einzelnen außerdem noch je nach den Bedingungen, unter welchen gearbeitet wird. Namentlich ist es abhängig von der Konzentration der Lösung, von der Anwesenheit fremder Salze,<sup>3</sup> von der sauren, neutralen oder alkalischen Reaktion, also von der Menge von Hydroxylionen, von der Temperatur der Lösung, von der Stromdichte, vom Elektrodenmaterial. Das Auftreten jener neuen Stoffe ist mit einer Verschiebung im Mengenverhältnis der drei Hauptprodukte verbunden.

Alle Abirrungen vom normalen Verlaufe finden sich aber nur beim anodischen Vorgang, während keine Beobachtung die kathodische Wasserstoffentwicklung unregelmäßig verlaufend zeigte.

Die Erklärung dieser Abweichungen sucht man<sup>4</sup> entweder in der Beteiligung anderer, außer den Säureanionen noch vorhandener Ionen, z. B. der Hydroxylionen des Lösungswassers, oder allenfalls vorhandener Hydroxyde, oder in einer von dem

<sup>1</sup> Ann., 69, 257.

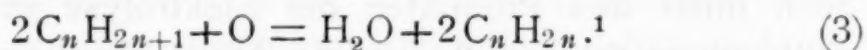
<sup>2</sup> Vgl. die Literaturzusammenstellungen in den Arbeiten von Petersen, Z. phys. Chem., 33, 99, 295.

<sup>3</sup> Hofer und Moest, Ann., 323, 284 (1902).

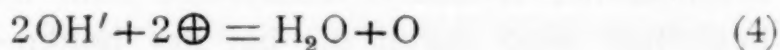
<sup>4</sup> Vgl. F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, p. 477 (Bd. I des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie, herausgegeben von Dr. Georg Bredig. Leipzig, Johann Ambrosius Barth).



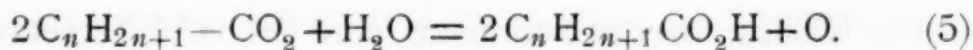
in (2) dargestellten Vorgang verschiedenen Reaktion des entladenen Säureanions mit oder ohne Teilnahme des Wassers. Vielfach ist eine sichere Entscheidung darüber, ob einer der als Nebenprodukt auftretenden Stoffe der einen oder der anderen Klasse von Prozessen seine Entstehung verdankt, noch nicht möglich. Als Beispiel sei die Bildung der Äthylenkohlenwasserstoffe angeführt. Die wahrscheinlich gegenwärtig noch verbreitetste, von Kolbe herrührende Anschauung erklärt deren Entstehung durch einen Oxydationsvorgang nach:



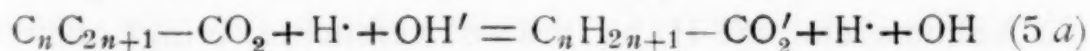
Der zu dieser Oxydation erforderliche Sauerstoff kann nun wieder durch primäre Entladung von Hydroxylionen entstanden sein:



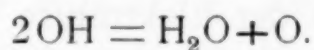
oder durch Wechselwirkung des entladenen Säureanions mit Wasser unter Rückbildung von Säure:



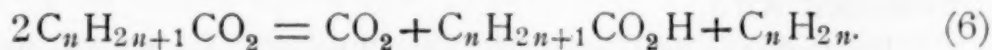
Das kommt vom Standpunkt der Ionentheorie darauf hinaus, daß das entladene Säureanion sekundär von den Hydroxylionen des Wassers die Ladung übernimmt



und



Abweichend von dieser Anschauung über die Bildung der Äthylenkohlenwasserstoffe durch Oxydation mittels Sauerstoff führt Hamonet<sup>2</sup> sie auf eine sekundäre Wechselwirkung zwischen zwei entladenen Anionen zurück:



Eine sichere Entscheidung zwischen beiden Erklärungsversuchen war bis jetzt nicht gegeben. Man konnte jedoch

<sup>1</sup> Ann., 69, 279, und speziell für Acetate: Kampf und Kolbe, Journ. prakt. Chem., N. F., 4, 46.

<sup>2</sup> C. r., 123, 252.

hoffen, wenigstens die Anzahl der in Betracht zu ziehenden Möglichkeiten zu vermindern, wenn man zunächst fremde Ionenarten tunlichst ausschloß. Der von Lassar-Cohn<sup>1</sup> an Kaliumacetat durchgeführte Versuch, dies durch Verwendung von geschmolzenen fettsauren Salzen als Elektrolyten ohne irgendein Lösungsmittel zu erreichen, hatte nicht den gehofften Erfolg. Die Elektrolyse verlief unter diesen Bedingungen sichtlich ganz anders als in Lösung, wie schon daran zu erkennen war, daß große Mengen von Methan entstanden, das doch unter den Produkten der Elektrolyse gelösten Acetats vollkommen fehlt, daß dagegen Äthan anscheinend gar nicht auftrat, daß Kohleabscheidung zu bemerken war usw. Berl<sup>2</sup> konnte dann zeigen, daß die Ergebnisse der Elektrolyse geschmolzener fettsaurer Alkalisalze zum mindesten sehr stark beeinflußt sind durch die bei der hohen Schmelztemperatur stattfindende sekundäre Einwirkung des an der Kathode abgeschiedenen Alkalimetalls auf das geschmolzene Salz; denn auch ohne Beihilfe des elektrischen Stromes bewirkt metallisches Kalium in der Schmelze eine lebhafte Zersetzung und die entstehenden gasförmigen Produkte sind den bei der Schmelzelektrolyse gebildeten ganz ähnlich.

Auch die Verwendung von kalkentwässertem Äthylalkohol sowie von Methyl-, Propyl- und Butylalkohol als Lösungsmittel für Kaliumacetat, die Habermann<sup>3</sup> versuchte, bringt offenbar keine Vereinfachung des Vorganges und vor allem keine Aufklärung des Verlaufes der Elektrolyse in wässriger Lösung. Denn der als Solvens benützte Alkohol wirkt bei den sich abspielenden sekundären Reaktionen mit, so daß z. B. bei der Elektrolyse von Kaliumacetat, gelöst in Äthylalkohol, nur wenig Kohlendioxyd in freiem Zustande entwickelt, vielmehr fast die ganze Menge in äthylkohlensaures Kalium umgewandelt wird.

Es schien mir nun für die Theorie der Elektrolyse aussichtsvoll, als Lösungsmittel des fettsauren Salzes die darin

---

<sup>1</sup> Ann., 251, 357 (1889).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 37, 325 (1904).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 7, 529.

enthaltene Säure in möglichst wasserfreiem Zustande zu benützen.

Dies hat auf Veranlassung von Konow<sup>1</sup> auch schon Antonow<sup>1</sup> mit Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure versucht, fand aber, wie ich der mir zur Verfügung stehenden Übersetzung seines Berichtes entnehme, die Sache komplizierter als in wässriger Lösung, obwohl sie im großen und ganzen nach demselben Schema verlaufe wie dort. Genauere Daten darüber hat Antonow nicht mitgeteilt. Auch die um mehrere Jahre älteren Versuche von Schall und Klien,<sup>2</sup> geschmolzene Gemenge von *o*-nitrobenzoesaurem Kalium mit *o*-Nitrobenzoesäure und von Natriumbenzoat mit Benzoesäure durch Elektrolyse zu zerlegen, gehören hierher. Es wurde dabei Nitrobenzol im ersten Falle und aromatische Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich Diphenyl, im zweiten mit sehr spärlicher Ausbeute erhalten.

Trotz diesen wenig günstigen Erfahrungen sollte aber doch ein Versuch gemacht werden. Denn in einer Lösung des fettsauren Alkalisalzes in seiner eigenen Säure, worin es voraussichtlich als saures Salz gelöst ist, hat man insofern besonders einfache Verhältnisse zu erwarten, als keinerlei fremde Anionen vorhanden sein können (außer wenn allenfalls Komplexe von Anionencharakter entstünden). Alle auftretenden Nebenprodukte können also nur durch sekundäre Vorgänge aus dem entladenen Säureanion allein entstanden sein, höchstens möglicherweise noch unter Mitwirkung der Säuremolekeln. Die Beihilfe fremder Ionenarten, z. B. des Hydroxylions, kann zur Erklärung ihrer Bildung nicht herangezogen werden. Auch bei längerer Dauer des Versuches ändern sich diese Verhältnisse nicht. Die Löslichkeit der Alkalisalze in der Säure ist bei den unteren Gliedern der Fettsäurereihe ziemlich beträchtlich, so daß man einen weiten Spielraum in der Wahl der Konzentration hat. Daten über die Löslichkeit von Alkaliformiaten in Ameisen-

<sup>1</sup> Journ. d. russ. physik.-chem. Ges., 36, I, p. 5 und 6. Ein sehr kurzes Referat darüber findet sich Z. f. angew. Chem., 17, 423, und kaum ausführlicher Phys.-Chem. Zentralbl., 1905, p. 438.

<sup>2</sup> Z. f. Elektrochem., 5, 256 (1898), und 6, 102 (1899).



säure hat Groschuff<sup>1</sup> mitgeteilt. Von Kaliumacetat kann man ungefähr doppeltnormale Lösungen in Essigsäure herstellen, die bei Zimmerwärme längere Zeit hindurch nichts abscheiden. Natriumacetat ist etwas weniger löslich. Auch Alkalipropionate lösen sich reichlich in Propionsäure. Das Leitvermögen der so erhaltenen Flüssigkeiten ist allerdings nicht besonders groß, noch günstig bei den Formiaten gelöst in Ameisensäure, geringer schon bei den Acetaten in Essigsäure und ziemlich schlecht bei den Propionaten in Propionsäure. Als Beleg führe ich in runden Zahlen<sup>2</sup> folgende Daten über das Leitvermögen des Kalium- und des Natriumacetats in Essigsäure an, ausgedrückt in reziproken Ohm und bezogen auf das Zentimeterprisma:

	Verdünnung eines Mols in Litern	
Bei 18°:	$v = 0.5$	$v = 1$
Kaliumacetat .....	0.0020	0.0013
Natriumacetat .....	—	0.0005
Bei 40°:		
Kaliumacetat .....	0.0045	0.0027
Natriumacetat .....	0.0028	0.0012

Bei der bestleitenden Kaliumacetatlösung ist also das Leitvermögen bei 18° annähernd so wie das von  $\frac{1}{50}$ -normalem Kaliumchlorid in Wasser. Das Eigenleitvermögen der Essigsäure selbst ist sehr gering, nach Kohlrausch für eine Säure von 99.7% Gehalt ungefähr  $4 \times 10^{-8}$  bei 18°.<sup>3</sup> Da die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur erheblich zunimmt, wurden die ersten Vorversuche zwischen 70° und 80° ausgeführt.

### Vorversuche.

#### Natriumacetat in Essigsäure.

Zu den Versuchen mit Essigsäure als Lösungsmittel wurde Essigsäure »Kahlbaum« benützt, die durch teilweises Aus-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 36, 1783 (1903).

<sup>2</sup> Genauere Werte beabsichtige ich später zu geben.

<sup>3</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen.

frierenlassen nochmals gereinigt war. Das darin zu lösende Natriumacetat war selbst aus reinem Bicarbonat dargestellt und frisch geschmolzen. Die fertige Lösung war zehnprozentig. Die blanken Platinelektroden waren bei diesen Vorversuchen gleich groß mit  $3.8 \text{ cm}^2$  einseitiger Oberfläche. Sie standen sich, ohne durch ein Diaphragma getrennt zu sein, in geringer Entfernung gegenüber. Die Stromstärke betrug beim ersten Versuch rund 0.18 Ampere und demnach die Stromdichte ungefähr  $4.7 \text{ Ampere/dm}^2$ . Als Stromquelle dienten bei allen Versuchen vier hintereinandergeschaltete Bleisammler, bei einigen späteren wurde noch eine Thermosäule hinzugenommen. Die Temperatur des Elektrolysiergefäßes wurde durch ein Wasserbad zwischen  $65^\circ$  und  $73^\circ$  gehalten. Die entwickelten Gase strichen durch einen Kaliapparat mit Bromwasser, jedoch wurden von Zeit zu Zeit Proben durch ein Gabelrohr zur Untersuchung aufgefangen.

Die Analyse wurde in einem Apparat vorgenommen, wie er in Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen (Braunschweig, 1905), p. 68, beschrieben ist, und zwar über Quecksilber. Das Meßrohr war sorgfältig kalibriert, die Ablesungen geschahen mittels Fernrohr. Sauerstoff wurde durch hydroschwefligsaures Natrium oder durch alkalische Pyrogallollösung, Äthylen durch rauchende Schwefelsäure absorbiert, Äthan und Wasserstoff durch Explosion mit reinem Sauerstoff, in einigen Fällen auch mit Luft, bestimmt. Die angeführten Gasvolumina sind auf  $0^\circ$ , auf 760 mm Druck und Trockenheit reduziert. Zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Analysen stimmten befriedigend überein. Ich bringe hier nur die Ergebnisse der nach 72 stündiger Elektrolyse entnommenen Probe.

Tabelle 1.

Gasprobe.....	48.76 $\text{cm}^3$	
Nach Absorption von $\text{CO}_2$ ....	24.73	$\text{CO}_2 = 49.28\%$
» » » $\text{C}_2\text{H}_4$ ...	24.16	$\text{C}_2\text{H}_4 = 1.17$
» » » $\text{O}_2$ .....	24.08	$\text{O}_2 = 0.16$
Gasrest .....	5.38	
Gasrest mit Luft .....	56.18	
Nach der Explosion .....	45.89	$\text{C}_2\text{H}_6 = 21.06$
» Absorption von $\text{CO}_2$ ...	41.30	$\text{H}_2 = 27.85$
» » des $\text{O}_2$ -Restes	40.38	Summe = 99.52%

Rechnet man den Sauerstoffgehalt der Luft zu 20.50 Volumteilen auf 100, so sind zur Verbrennung von Äthan und Wasserstoff zusammen  $9.49 \text{ cm}^3$

Sauerstoff verbraucht worden, rechnerisch wären  $9.55 \text{ cm}^3$  nötig gewesen. Es geht daraus hervor, daß das von Kohlendioxyd und Äthylen befreite Gas kein anderes kohlenstoffhaltiges Gas mehr enthält außer Äthan, also insbesondere kein Kohlenoxydgas. In dem mit Bromwasser beschickten Absorptionsgefäß hatten sich einige Tropfen Öl gebildet, die, gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, einen Siedepunkt von  $130^\circ$  zeigten. Für 1, 2-Dibromäthan wird  $129^\circ$  angegeben. Von der im Elektrolysiergefäß zurückgebliebenen Flüssigkeit wurde ein kleiner Teil abdestilliert, mit wenig Wasser versetzt und durch Kaliumcarbonat neutralisiert. Dabei trat deutlich der Geruch nach Methylacetat hervor.

Als Produkte der Elektrolyse von Natriumacetat, gelöst in Essigsäure, sind also nachgewiesen: Wasserstoff, Kohlendioxyd, Äthan, Äthylen, Sauerstoff und Methylacetat. Es sind genau dieselben Stoffe, die auch bei der Zerlegung von schwach angesäuerten wässrigen Alkaliacetatlösungen durch den elektrischen Strom gefunden wurden, nur sind die Mengenverhältnisse zum Teil etwas andere.

Petersen<sup>1</sup> gibt z. B. für eine Lösung von 20 Teilen Kaliumacetat in 80 Teilen Wasser elektrolysiert bei einer Stromdichte von  $3.6 \text{ Ampere/dm}^2$  das Verhältnis Äthan : Wasserstoff zu 0.65 an, bei einer Stromdichte von  $8.1 \text{ Ampere/dm}^2$  zu 0.70, während beim Versuch mit der Lösung von 10 Teilen Natriumacetat in 90 Teilen Essigsäure und der Stromdichte  $4.7 \text{ Ampere/dm}^2$  0.76 für jenes Verhältnis herauskommt. Die Menge von Äthylen und Sauerstoff ist auch bei der Elektrolyse von wässrigen Lösungen gering. Kolbe<sup>2</sup> fand unter allerdings nicht genauer definierten Bedingungen hinsichtlich der Konzentration und Stromdichte 3% Sauerstoff, dagegen erwähnt Jahn<sup>3</sup> diesen überhaupt nicht unter den Produkten der Elektrolyse, ebenso auch nicht das Äthylen. Murray<sup>4</sup> bestreitet dessen Bildung überhaupt, Petersen aber hat es zweifellos nachgewiesen.

Man könnte nun einwenden, daß dieser Verlauf der elektrolytischen Zersetzung in essigsaurer Lösung, der so gleichartig dem in angesäuerter wässriger Lösung ist, beeinflußt oder bedingt sei durch die Gegenwart einer Spur Wasser in der verwendeten Essigsäure. Solche kleine Mengen könnten auch in dem durch Ausfrierenlassen gereinigten Präparat noch

<sup>1</sup> Z. phys. Chem., 33, 108.

<sup>2</sup> Ann., 69, 279 ff.

<sup>3</sup> Wied. Ann., 37, 420.

<sup>4</sup> Journ. Chem. Soc. London, 61, 10.



vorhanden sein. Zur Beseitigung dieses Einwandes wurde Kahlbaum'scher Eisessig mit Phosphorpentoxyd mehrere Tage in Berührung gelassen, dann abgegossen, destilliert und das Überdestillierte durch Ausfrieren gereinigt. Bei der Destillation von Essigsäure über Phosphorpentoxyd bildet sich Essigsäureanhydrid, allerdings mit schlechter Ausbeute. Diese Beimengung wurde durch das nachfolgende Ausfrierenlassen zwar sicherlich wieder größtenteils beseitigt, ein Rest konnte aber doch dem schließlich erhaltenen wasserfreien Eisessig beigemischt bleiben. Es ließ sich jedoch durch den Versuch zeigen, daß das Vorhandensein mäßiger Mengen von Essigsäureanhydrid in der als Lösungsmittel benützten Essigsäure offenbar keine Änderung im Verlauf der Elektrolyse von darin gelöstem Acetat bedingte.

9.5 g sorgfältig entwässertes Natriumacetat wurden in 90 cm<sup>3</sup> der wie früher durch Ausfrieren gereinigten Essigsäure gelöst und dann noch 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Die Lösung war also in bezug auf das Natriumacetat rund neunprozentig. Die Elektrolyse fand bei einer Temperatur von 60 bis 70° statt, die Stromdichte betrug rund 8 Ampere/dm<sup>2</sup>. Zwei Analysen zu verschiedenen Zeiten entnommener Gasproben ergaben:

Tabelle 2.

CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe
49.60	0.40	0.19	23.31	26.38	99.88
49.45	0.65	0.09	22.91	26.64	99.74

Wie man beim Vergleich mit der Tabelle 1 sieht, bewirkt demnach der Zusatz des Essigsäureanhydrids keine nennenswerte und vor allem keine grundsätzliche Änderung des Elektrolysenverlaufes. Die geringen Verschiebungen in den einzelnen Zahlenwerten erklären sich leicht aus der größeren Stromdichte. Es konnte daher über Phosphorpentoxyd destillierte Essigsäure als Lösungsmittel benützt werden.

### Einfluß von Konzentration, Temperatur und Stromdichte bei der Elektrolyse von Kaliumacetat, gelöst in Essigsäure.

Zu den Versuchen, welche den Einfluß von Temperatur, Stromdichte an der Anode und Konzentration der Lösung dar-  
tun sollten, wurden Lösungen von Kaliumacetat in über Phosphorpentoxyd getrockneter Essigsäure benützt, nicht wie bei

den Vorversuchen Natriumacetat, weil man beim ersten zu etwas höheren Konzentrationen vorschreiten konnte. Immerhin krystallisierte auch beim Kaliumsalz bei der höchsten angewendeten Konzentration von 17·4 % bei 16° schon ein Teil bei längerem Stehen aus, weshalb die Elektrolyse dieser stärksten Lösung bei 43 bis 50° durchgeführt wurde. Im übrigen wurden Lösungen von 2·8 % und 8·8 % Gehalt bei 15 bis 16° und bei 60 bis 70° jeweils unter Anwendung zweier verschiedener Stromdichten elektrolysiert.

#### Versuchsanordnung.

Die Lösung befand sich in einem weithalsigen Pulverglas von ungefähr 150 cm<sup>3</sup> Fassungsraum. Als Verschluss diente ein mehrfach durchbohrter Korkstopfen, da Kautschuk sich gegenüber den Säuredämpfen weit weniger widerstandsfähig erwies. Durch eine Bohrung waren die Elektroden eingeführt, blanke Platinbleche, die mittels angeschweißten Platindrähten in Glasröhren durch Einschmelzen befestigt waren. Die Stromzuführung wurde durch in die Röhren eingegossenes Quecksilber vermittelt, in das die Zuführungsdrähte eintauchten. Um rasch und bequem von kleinen zu größeren anodischen Stromdichten übergehen zu können, waren bei diesen Versuchen die Elektroden nach dem Vorgang von Hofer und Moest<sup>1</sup> verschieden groß, 7·5 und 1 cm<sup>2</sup> einseitige Oberfläche, so daß allein durch Umkehrung der Stromrichtung die anodische Stromdichte sich im Verhältnis von 1 zu 7·5 steigern ließ. Ein- und Ausschalten von Widerstand in der Stromzuleitung ermöglichte noch eine bedeutende Vergrößerung dieses Unterschiedes. Der Abstand der Elektroden voneinander betrug 4 mm. Eine andere Bohrung des Stopfens trug das Ableitungsrohr für die Gase, das ein T-Stück enthielt, um nach Belieben die gasförmigen Produkte zur Analyse in die Sammelröhrchen oder in Absorptionsgefäße leiten zu können. Endlich war noch ein weiteres, für gewöhnlich durch ein kleines Stöpselchen verschlossenes Glasrohr durch den Stopfen geführt, um Proben der Flüssigkeit nach Bedarf herausnehmen oder Zusätze machen zu können. Der Elektrolyt wurde nicht eigens gerührt, sondern nur öfters umgeschüttelt und im übrigen der Gasentwicklung die dauernde Durchmischung überlassen. Zur Einhaltung einer annähernd konstanten Wärme war das Elektrolysisgefäß in ein Wasserbad eingesenkt. Die später angeführten Temperaturangaben beziehen sich auf dieses Bad. Die während der jeweiligen Dauer der Elektrolyse durch den Elektrolyten hindurchgegangene Elektrizitätsmenge wurde mit einem Kupfer-voltameter ermittelt. Da außerdem ein gleichzeitig eingeschaltetes Amperemeter jederzeit abzulesen gestattete, daß keine nennenswerten Schwankungen in der Stromstärke vorkamen, so wurde die mittlere Stromdichte aus den Angaben des Voltameters berechnet. Die Elektrolyse dauerte bei den schwachen Strömen

<sup>1</sup> Ann., 323, 299.

jeweils einige Tage, bei den stärkeren entsprechend weniger lang. Die Gasproben, meist Mengen von 45 bis 60  $\text{cm}^3$ , an welchen die Analysen ausgeführt sind, wurden zu ziemlich weit auseinanderliegenden Zeiten entnommen, um das Gleichbleiben der Zusammensetzung zu prüfen. In der Tat wechselte diese bei den in so verschiedenen Stadien der Elektrolyse aufgefangenen Mustern sehr wenig, so daß aus den Analysendaten Mittelwerte gebildet werden konnten.

Die Anodengase sind übrigens, wie auch schon Antonow bemerkte, in den verwendeten Säuren ziemlich leicht löslich. Das zeigt sich schon daran, daß kurz nach dem Schließen des Stromes zwar an der Kathode alsbald Wasserstoffbläschen auftreten, an der Anode aber erst sehr viel später Gasperlen sichtbar werden. Man durfte daher mit dem Aufsammeln der Gase zur Untersuchung erst beginnen, nachdem die Elektrolytflüssigkeit in bezug auf alle gasförmigen Produkte gesättigt war. Inzwischen war natürlich längst die Luft aus dem ganzen Apparat verdrängt. Vielleicht hat Antonow diesen Umstand doch zu wenig beachtet und deshalb scheinbar verwickelte Verhältnisse gefunden. Es konnte geradezu als Beweis für die erreichte Sättigung betrachtet werden, wenn zu verschiedenen Zeiten entnommene Proben in ihrer Zusammensetzung übereinstimmten. Nennenswerte Unterschiede hierin wurden nur beobachtet, wenn Störungen im Sättigungszustand eintraten, z. B. bei erheblicheren und rascher eintretenden Temperaturschwankungen. Dies war namentlich bei den ersten Versuchen der Fall, bei denen noch kein Gewicht auf Einhaltung einer bestimmten Wärme gelegt worden war. Sie sind auch nicht mitangeführt. Kleine Temperaturdifferenzen im Verlaufe eines Versuches, die infolge von Zufälligkeiten auch später noch manchmal vorkamen, sind jeweils eigens angegeben. In diesem Gleichbleiben der gasförmigen Produkte während der ganzen Dauer eines Versuches, sobald einmal Sättigung erzielt war, scheint mir auch ein gewichtiger Einwand experimenteller Natur gegen Antonow's Vermutung zu liegen, daß die gelösten Gase selbst noch weiter verändert würden, ganz abgesehen von den Gründen, die man dagegen aus ihrer chemischen Beschaffenheit herleiten kann.

Die Versuchsergebnisse mit Lösungen von Kaliumacetat in Essigsäure sind in Tabelle 3 vereinigt. Sie enthält die



Zusammensetzung der gasförmigen Elektrolysenprodukte in Volumprozenten, wie sie unter den angegebenen Bedingungen hinsichtlich Konzentration der Lösung, der Temperatur und der Stromdichte erhalten wurden. Man sieht zunächst, daß große Schwankungen in der Mischung der Gase weder bei Abänderung der Stärke der Lösung von 2·8% auf 8·8% und 17·4% noch durch Variation der Temperatur zwischen 15° und 70° noch endlich durch den Wechsel der Stromdichte zwischen 0·14 und 48·8 Ampere/dm<sup>2</sup> zu erzielen sind. Kleine, aber doch unverkennbare Änderungen lassen sich indessen im Zusammenhang mit jenen Faktoren zweifellos feststellen.

Tabelle 3.

Kaliumacetat in Essigsäure.

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
a) Konzentration 2·8%. Temperatur 15°. Stromdichte 0·14 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
48·87	0·02	0·51	22·97	26·92	99·29	entnommen 48 Stunden nach Beginn
49·37	0·02	0·35	23·39	26·61	99·74	entnommen 50 Stunden nach Beginn
48·63	0·23	0·40	22·69	28·03	99·98	entnommen 70 Stunden nach Beginn
48·96	0·09	0·42	23·02	27·19	—	Mittelwerte
b) Konzentration 2·8%. Temperatur 15°. Stromdichte 1 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
49·43	0·02	0·54	23·25	26·80	100·04	entnommen 40 Stunden nach Beginn
49·37	0·06	0·55	23·49	26·87	100·34	entnommen 48 Stunden nach Beginn
49·40	0·04	0·55	23·37	26·84	—	Mittelwerte
c) Konzentration 2·8%. Temperatur 64°. Stromdichte 0·48 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
49·36	0·08	0·52	21·71	28·87	100·54	entnommen 28 Stunden nach Beginn
48·64	0·17	0·55	22·18	28·15	99·69	entnommen 52 Stunden nach Beginn
48·91	0·00	0·65	21·80	28·58	99·94	entnommen 60 Stunden nach Beginn
48·97	0·08	0·57	21·90	28·53	—	Mittelwerte

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
d) Konzentration 2·8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . Temperatur 60—66°. Stromdichte 6 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
50·06	0·00	0·89	23·07	25·77	99·79	entnommen 48 Stunden nach Beginn
49·30	0·18	0·68	22·57	27·05	99·78	entnommen 49 Stunden nach Beginn
49·68	0·09	0·79	22·82	26·41	—	Mittelwerte
e) Konzentration 8·8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . Temperatur 16°. Stromdichte 0·5 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
48·96	0·19	0·80	23·43	26·49	99·87	entnommen 24 Stunden nach Beginn
49·94	0·08	0·53	23·28	26·06	99·89	entnommen 64 Stunden nach Beginn
49·83	0·00	0·62	23·71	25·72	99·88	entnommen 72 Stunden nach Beginn
49·58	0·09	0·65	23·47	26·09	—	Mittelwerte
f) Konzentration 8·8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . Temperatur 14—15°. Stromdichte 12·8 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
49·91	0·13	0·53	23·98	25·62	100·17	entnommen 17 Stunden nach Beginn
50·13	0·15	0·26	24·55	24·67	99·76	entnommen 24 Stunden nach Beginn
50·13	0·00	0·34	24·42	25·13	100·02	entnommen 39 Stunden nach Beginn
50·06	0·09	0·38	24·32	25·14	—	Mittelwerte
g) Konzentration 8·8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . Temperatur 57—70°. Stromdichte 0·37 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
49·87	0·39	0·62	21·33	28·45	100·66	entnommen 42 Stunden nach Beginn. Temp. 57°
49·29	0·06	0·60	21·22	28·32	99·49	entnommen 46 Stunden nach Beginn. Temp. 70°
50·40	0·30	0·66	20·65	28·49	100·50	entnommen 69 Stunden nach Beginn. Temp. 68°
49·85	0·25	0·63	21·07	28·42	—	Mittelwerte

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
<i>h) Konzentration 8·80/0. Temperatur 66—71°. Stromdichte 48·8 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>						
49·86	0·00	0·51	23·19	26·22	99·78	entnommen 2 Stunden nach Beginn. Temp. 67°
49·71	0·00	0·76	23·39	26·44	100·30	entnommen 3 Stunden nach Beginn. Temp. 66°
49·69	0·04	0·57	23·50	26·31	100·11	entnommen 5½ Stunden nach Beginn. Temp. 71°
49·75	0·01	0·61	23·36	26·32	—	Mittelwerte
<i>i) Konzentration 17·40/0. Temperatur 43—48°. Stromdichte 0·38 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>						
47·26	0·23	0·46	22·23	29·62	99·80	entnommen 14 Stunden nach Beginn. Temp. 43°
48·50	0·14	0·65	21·10	29·53	99·92	entnommen 15 Stunden nach Beginn. Temp. 47°
49·33	0·18	0·40	21·65	28·55	100·11	entnommen 24 Stunden nach Beginn. Temp. 47°
48·53	0·09	0·70	21·49	29·34	100·15	entnommen 63 Stunden nach Beginn. Temp. 48°
48·41	0·16	0·55	21·62	29·26	—	Mittelwerte
<i>k) Konzentration 17·50/0. Temperatur 51—53°. Stromdichte 47·7 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>						
49·72	0·22	0·64	23·63	26·05	100·26	entnommen 3 Stunden nach Beginn. Temp. 51°
49·93	0·02	0·66	23·88	25·62	100·11	entnommen 5½ Stunden nach Beginn. Temp. 53°
49·77	0·04	0·48	23·65	26·62	100·56	entnommen 6½ Stunden nach Beginn. Temp. 51°
49·81	0·09	0·59	23·72	26·10	—	Mittelwerte

Dieser Zusammenhang zwischen den Bedingungen der Elektrolyse und dem Mengenverhältnis der gasförmigen Produkte tritt aber deutlicher bei einer etwas abgeänderten Darstellung der Versuchsergebnisse zutage. Setzt man die in den Gasmischen enthaltene Wasserstoffmenge gleich 1 und bezieht die Volumina der übrigen Bestandteile darauf, so ergibt sich eine Anordnung, wie sie Tabelle 3 a zeigt.



Tabelle 3 a.

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe
a) Konzentration 2·8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . Temperatur 15°. Stromdichte 0·14 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·779	0·001	0·019	0·853	1·000	3·652
1·856	0·001	0·013	0·879	1·000	3·749
1·735	0·008	0·014	0·809	1·000	3·566
Mittel: 1·790	0·003	0·015	0·847	1·000	3·656
b) Konzentration 2·8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . Temperatur 15°. Stromdichte 1·0 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·845	0·001	0·020	0·868	1·000	3·734
1·837	0·002	0·020	0·875	1·000	3·734
Mittel: 1·841	0·002	0·020	0·872	1·000	3·734
c) Konzentration 2·8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . Temperatur 64°. Stromdichte 0·48 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·710	0·003	0·018	0·752	1·000	3·483
1·728	0·006	0·020	0·788	1·000	3·542
1·711	0·000	0·023	0·763	1·000	3·497
Mittel: 1·716	0·003	0·020	0·768	1·000	3·507
d) Konzentration 2·8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . Temperatur 60—66°. Stromdichte 6 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·943	0·000	0·035	0·895	1·000	3·873
1·823	0·007	0·025	0·834	1·000	3·689
Mittel: 1·883	0·003	0·030	0·865	1·000	3·781
e) Konzentration 8·8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . Temperatur 16°. Stromdichte 0·5 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·849	0·007	0·030	0·884	1·000	3·770
1·917	0·003	0·020	0·893	1·000	3·833
1·937	0·000	0·024	0·922	1·000	3·883
Mittel: 1·901	0·003	0·025	0·900	1·000	3·829

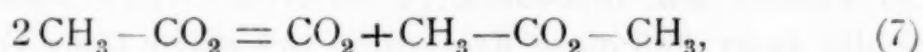
CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe
<i>f)</i> Konzentration 8·8 <sub>0</sub> %. Temperatur 14—15°. Stromdichte 12·8 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·948	0·005	0·021	0·936	1·000	3·910
2·032	0·006	0·010	0·993	1·000	4·041
1·995	0·000	0·014	0·972	1·000	3·981
Mittel: 1·992	0·004	0·015	0·967	1·000	3·977
<i>g)</i> Konzentration 8·8 <sub>0</sub> %. Temperatur 57—70°. Stromdichte 0·37 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·753	0·014	0·022	0·750	1·000	3·539
1·741	0·002	0·021	0·749	1·000	3·513
1·769	0·010	0·023	0·725	1·000	3·527
Mittel: 1·754	0·009	0·022	0·741	1·000	3·526
<i>h)</i> Konzentration 8·8 <sub>0</sub> %. Temperatur 66—71°. Stromdichte 48·8 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·901	0·000	0·020	0·884	1·000	3·805
1·880	0·000	0·029	0·885	1·000	3·794
1·889	0·001	0·022	0·893	1·000	3·805
Mittel: 1·890	0·000	0·024	0·887	1·000	3·801
<i>i)</i> Konzentration 17·4 <sub>0</sub> %. Temperatur 43—48°. Stromdichte 0·38 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·595	0·008	0·015	0·751	1·000	3·369
1·642	0·005	0·022	0·715	1·000	3·384
1·728	0·006	0·014	0·758	1·000	3·506
1·654	0·003	0·024	0·733	1·000	3·414
Mittel: 1·655	0·005	0·019	0·739	1·000	3·418
<i>k)</i> Konzentration 17·4 <sub>0</sub> %. Temperatur 52—53°. Stromdichte 47·7 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·908	0·008	0·024	0·907	1·000	3·847
1·948	0·001	0·026	0·932	1·000	3·907
1·870	0·001	0·018	0·889	1·000	3·778
Mittel: 1·909	0·003	0·023	0·909	1·000	3·844

Bezeichnet man den in den Gleichungen (1) und (2) dargestellten Vorgang als den für die Elektrolyse der fettsauren Alkalisalze normalen, so müßten dabei auf ein Volumen  $H_2$  zwei Volumina  $CO_2$  und ein Volumen  $C_2H_6$ , zusammen vier Volumina Gas zu erwarten sein. Ein Blick auf die Mittelzahlen der Tabelle 3 *a*, insbesondere der ersten, vierten und sechsten Spalte, zeigt, daß diese Erwartung in keinem Falle vollkommen befriedigt wird, sondern unter den verschiedenen Bedingungen nur mit geringerer oder größerer Annäherung. Die Versuche *a)* und *e)*, die bei Zimmertemperatur und kleiner, wenn auch nicht genau gleicher Stromdichte, aber bei verschiedenen Konzentrationen angestellt sind, lehren, daß Erhöhung der Stärke der Lösung von 2·8% auf 8·8% eine allerdings nicht große Annäherung an die normale Zusammensetzung bewirkt. Das gleiche gilt in etwas verringertem Grade für die Versuche *c)* und *g)* sowie *d)* und *h)*. Doch möchte ich auf die Verwendung dieses Paares wie auch auf die von *b)* und *f)* kein Gewicht legen, wenigstens für die Untersuchung des Konzentrationsinflusses, weil gleichzeitig auch die Stromdichte beträchtlich variierte. Der Versuch *i)* kann zur Feststellung der Wirkung der Konzentration nicht herangezogen werden, weil er bei höherer Temperatur ausgeführt ist und deren entgegengesetzte Betätigung über die der verstärkten Konzentration den Sieg offenbar um so mehr davonträgt, je höher die Konzentration ist. Aus den Versuchsgruppen *a)* und *c)* sowie *e)* und *g)* geht nämlich hervor, daß Steigerung der Temperatur bei einer und derselben Konzentration und annähernd gleichbleibender Stromdichte die Abweichungen vom normalen Vorgang verstärkt. Erhöhung der Stromdichte hat bei gleichbleibender Konzentration und Temperatur deutliche Annäherung daran zur Folge, wie die Versuchsgruppen *a)* und *b)*, *c)* und *d)*, *e)* und *f)*, *g)* und *h)*, *i)* und *k)* beweisen. So kommt es, daß die Gase bei *f)* also bei niedriger Temperatur, ziemlich hoher Konzentration und großer Stromdichte eine nur wenig von der normalen abweichende Zusammensetzung haben.

Die Menge des Äthylens ist bei allen in Betracht gezogenen Versuchsbedingungen gering und ihre Änderung vielleicht noch nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt.



Die so gefundenen Differenzen in der Zusammensetzung der Gase hat man natürlich dem Auftreten nicht gasförmiger Produkte bei der Elektrolyse zuzuschreiben. Als solches wurde schon bei den Vorversuchen Methylacetat nachgewiesen. Nimmt man mit Hamonet an, daß dieses durch den Vorgang entsteht:



so folgt, daß für jede Molekel erzeugten Methylacetats im Vergleich mit dem »normalen« Vorgang an Stelle von zwei Volumina Kohlendioxyd nur eines entsteht und die Bildung des Äthans ganz unterbleibt. Es müßte also für jedes mangelnde Volumen Kohlensäure auch ein gleiches Volumen Äthan an der normalen Menge fehlen.

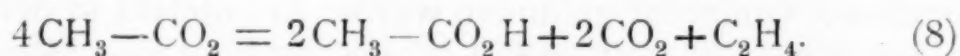
Bildet man in Tabelle 3 *a* unter Benützung der Mittelwerte die Differenzen zwischen den gefundenen Werten für Kohlendioxyd und Äthan einerseits und ihren theoretischen andererseits, also 2 und 1, so zeigt ein Blick auf die Tabelle 4, daß diese Unterschiede sich tatsächlich immer im selben Sinne ändern. Wenn die betreffende Zahl bei Kohlensäure größer oder kleiner wird, nimmt sie auch bei Äthan zu oder ab.

Tabelle 4.

	2—Gefundenes Volumen des $\text{CO}_2$	1—Gefundenes Volumen des $\text{C}_2\text{H}_6$
<i>a</i> .....	0·210	0·153
<i>b</i> .....	0·159	0·128
<i>c</i> .....	0·284	0·232
<i>d</i> .....	0·117	0·135
<i>e</i> .....	0·099	0·100
<i>f</i> .....	0·008	0·033
<i>g</i> .....	0·246	0·259
<i>h</i> .....	0·110	0·113
<i>i</i> .....	0·345	0·261
<i>k</i> .....	0·091	0·091

Gleichheit dieser Differenzen wird man nicht erwarten dürfen, da sich, abgesehen von den Unvollkommenheiten der Analysen, welche sich darin gewissermaßen anhäufen, ja auch noch andere Nebenreaktionen außer der Methylacetat-

bildung abspielen, wie schon die Gegenwart der kleinen Sauerstoffmengen zeigt. Dagegen müßte die Bildung von Äthylen die theoretische Gleichheit dieser Differenzwerte nicht stören, wenn sie nach der von Hamonet aufgestellten Gleichung verläuft:



Es bilden sich also aus vier Resten  $\text{CH}_3-\text{CO}_2$  nicht, wie bei normalem Verlauf zu erwarten wäre, vier Volumina Kohlendioxyd und zwei von Äthan, sondern nur zwei Volumina Kohlensäure und ein Volumen Äthylen. Daher fehlen für jedes gefundene Volumen Äthylen zwei Volumina Kohlendioxyd und zwei von Äthan am theoretischen Betrag. Man kann also mit einiger Annäherung den Umfang abschätzen, den die Esterbildung unter den verschiedenen Arbeitsbedingungen annimmt, nachdem man an den Werten der Tabelle 3 *a* für Äthan durch Addition des doppelten für Äthylen gefundenen Betrages eine Korrektur angebracht hat. Was dann noch an 1 fehlt, ist ein ungefähres Maß für die Esterbildung.

Man findet so:

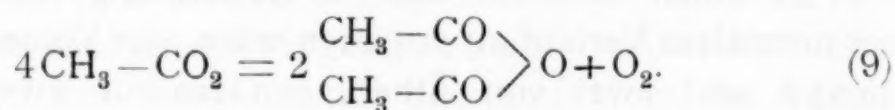
Tabelle 5.

In	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>k</i>
Korrig. $\text{C}_2\text{H}_6$ ..	0·877	0·912	0·808	0·925	0·950	0·997	0·785	0·935	0·777	0·955
1-korrig. $\text{C}_2\text{H}_6$ ..	0·123	0·088	0·192	0·075	0·050	0·003	0·215	0·065	0·223	0·045

Aus *a*) und *c*) sowie *e*) und *g*) folgt Zunahme der Esterbildung mit steigender Temperatur, aus den Paaren *a*) und *b*), *c*) und *d*), *e*) und *f*), *g*) und *h*) sowie *i*) und *k*) ergibt sich Verminderung der Estermenge beim Wachsen der Stromdichte. Dagegen ist der Einfluß der Konzentration darauf nicht ganz eindeutig festzulegen. Aus *a*) und *e*) würde eine deutliche Abnahme mit Erhöhung der Konzentration hervorgehen,

c) und g) aber lassen, allerdings bei größerer Wärme, eine kleine Zunahme erkennen.

Der Sauerstoff endlich scheint ein regelmäßiger Bestandteil der entwickelten Gase zu sein. Freilich ist seine Menge immer sehr gering, so daß er bei einigen Analysen nicht in meßbarer Quantität gefunden wurde. Er entsteht in der wasserfreien Lösung vielleicht bei der Bildung von Essigsäureanhydrid nach der Reaktion:



Ihre Annahme liegt ja ziemlich nahe, doch konnte dafür noch kein Beweis erbracht werden. Es wäre neben der Esterbildung nach (7) und der Äthylenbildung nach (8) die dritte Möglichkeit für die Wechselwirkung der entladenen Säureanionen untereinander außer der durch (2) dargestellten »normalen« Reaktion. Sie würde bedingen, daß für jedes gefundene Volumen Sauerstoff vier Volumina Kohlendioxyd und zwei Volumina Äthan am theoretischen Werte fehlen. Wegen der Kleinheit der Beträge ist aber diese Nebenreaktion von geringem Einfluß auf das Endergebnis.

Betrachtet man die Einwirkung der drei Faktoren: Konzentration, Temperatur und Stromdichte auf die Elektrolyse der Acetatlösungen in Essigsäure im Vergleich mit deren Bedeutung für die Zersetzung angesäuerter wässriger Lösungen derselben Salze, so lehren Versuche von Murray<sup>1</sup> und Petersen, daß Erhöhung der Stromdichte und der Konzentration dabei im gleichen Sinne, aber stärker auf eine Annäherung an den normalen Verlauf hinarbeiten. Bei gleicher Konzentration und Stromdichte sind aber die wässrigen Lösungen weiter von diesem entfernt als die in Essigsäure, d. h. diese letzteren entfernen sich bei allen untersuchten Konzentrationen und Stromdichten nie besonders weit von der normalen Zersetzung.

Auch der Einfluß der steigenden Temperatur in der Richtung auf eine Störung des normalen Verlaufes ist bei

<sup>1</sup> Murray, Journ. Chem. Soc. (London), 61, 10 (1892).



wässrigen Lösungen bekannt und findet seinen Ausdruck in der schon von Kolbe gegebenen Vorschrift, bei möglichst guter Kühlung zu arbeiten. Murray hat die Wirkung der Wärme zahlenmäßig verfolgt und findet bei 20prozentigen Kaliumacetatlösungen das Verhältnis  $\frac{\text{Äthan}}{\text{Wasserstoff}}$  bei 0° zu 0·83, bei 50° zu 0·6945, bei 80° zu 0·403, also bedeutende Abnahme. Das »normale« Verhältnis wäre ja nach dem früheren 1.

Die Elektrolyse wässriger angesäuerter und wasserfreier essigsaurer Lösungen führt also zu qualitativ gleichen, nur ihrem Mengenverhältnis nach verschiedenen Produkten. Änderungen der Konzentration, der Stromdichte und der Temperatur wirken in gleichem Sinn auf beide Vorgänge. Daraus läßt sich wohl folgern, daß in beiden Fällen auch gleichartige Vorgänge verlaufen. In Lösungen in Essigsäure fehlt aber Wasser und Hydroxylion. Bei der Formulierung der sich abspielenden Prozesse müssen also diese beiden Molekulgattungen außer Betracht bleiben. Der von Hamonet eingeschlagene Weg, die Vorgänge als Wechselwirkungen zwischen den entladenen Säureanionen aufzufassen, ermöglicht dies. Und diese Art der Formulierung wäre auch nach Möglichkeit auf die Vorgänge in angesäuerter wässriger Lösung anzuwenden.

### Propionsaures Alkali, gelöst in Propionsäure.

Ähnliche Versuche wie mit Essigsäure als Lösungsmittel für die Alkaliacetate wurden nun auch mit propionsauren Alkalien, gelöst in wasserfreier Propionsäure, durchgeführt.

Die dazu bestimmte Propionsäure, ein Kahlbaum'sches Präparat, wurde zunächst fraktioniert destilliert. Mit Ausnahme weniger Tropfen ließ sich bei 714 mm Barometerstand alles zwischen 138° und 139° übertreiben. Aus Landolt-Börnstein's Tabellen kann man nach Bestimmungen von Richardson und von Kahlbaum den Siedepunkt für den angegebenen Barometerstand zu 138·2° bis 138·1° interpolieren. Die Säure war also jedenfalls nahezu rein. Sie wurde ähnlich wie die Essigsäure einige Tage mit Phosphorpentoxyd getrocknet, dann abgegossen und neuerdings destilliert. Das Natriumpropionat wurde aus einem Teil dieser Säure und reinstem Natriumbicarbonat hergestellt und jeweils bei 150° bis 160° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet.

Für die Versuche diente der gleiche Apparat wie bei der Elektrolyse der Essigsäurelösungen.

Die Propionatlösungen in Propionsäure besitzen eine beträchtlich geringere Leitfähigkeit als gleichkonzentrierte Lösungen von Acetat in Essigsäure. Die gasförmigen Produkte der Elektrolyse sind Kohlendioxyd, Sauerstoff, Äthylen, Butan und Wasserstoff. Ein Vorversuch mit einer Lösung von 14·3 Teilen Natriumpropionat in 100 Teilen, einer Stromstärke von 0·04 Ampere bei einer Temperatur von 80° ergab folgende quantitative Zusammensetzung des entwickelten Gases:

Tabelle 6.

Gasprobe .....	58·04 $cm^3$	$CO_2 = 45·14\%$
Nach Absorption von $CO_2$ ..	31·94	$C_2H_4 = 9·01$
» » » $C_2H_4$ .	26·71	$O_2 = 0·28$
» » » $O_2$ ...	26·55	$C_4H_{10} = 12·13$
Gasrest zur Verbrennung ...	14·74	$H_2 = 33·89$
» mit $O_2$ .....	60·27	Summe = 100·45%
Nach der Explosion .....	30·20	
» Absorption des $CO_2$ ..	14·55	
» » » $O_2$ ...	0·0	

Die bei der Explosion eingetretene Kontraktion von 30·07  $cm^3$  und die dabei gebildete Menge von Kohlensäure von 15·65  $cm^3$  gestatten, die Butanmenge zu 3·91  $cm^3$  und die Wasserstoffmenge zu 10·92  $cm^3$  zu berechnen, in Summe 14·83  $cm^3$  brennbare Gase. Zur Verbrennung dieser Quantitäten von Butan und Wasserstoff werden rechnerisch 30·89  $cm^3$  Sauerstoff benötigt. Tatsächlich verbraucht wurden 30·98  $cm^3$ , wie durch Absorption des Restes ermittelt wurde. Es blieb dabei nur eine nicht mehr meßbare Gasblase zurück.

Ein weiterer Vorversuch mit einer Lösung von 13% Kaliumpropionat in getrockneter Propionsäure bei 75° lieferte ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 7.

Gasprobe .....	55·70 $cm^3$	$CO_2 = 45·74\%$
Nach Absorption von $CO_2$ ..	30·22	$C_2H_4 = 8·01$
» » » $C_2H_4$ .	25·76	$O_2 = 0·16$
» » » $O_2$ ...	25·67	$C_4H_{10} = 15·24$
Gasrest zur Verbrennung ...	13·62	$H_2 = 31·07$
» mit $O_2$ .....	61·49	Summe = 100·22%
Nach der Explosion .....	31·95	
» Absorption des $CO_2$ ..	13·93	
» » » $O_2$ ...	0·0	

Der berechnete Sauerstoffverbrauch war  $33.87 \text{ cm}^3$ , der tatsächliche  $33.94 \text{ cm}^3$ .

Auch bei diesen Versuchen mußte erst die Sättigung der Elektrolytflüssigkeit mit den Gasen abgewartet werden, ehe man übereinstimmende Zusammensetzung der beim gleichen Versuch zu verschiedenen Zeiten entnommenen Gasproben fand.

Man sieht aus den Vorversuchen, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Elektrolyse von Alkalipropionaten in Propionsäure unter den gasförmigen Zersetzungsprodukten eine weit wichtigere Rolle spielen als bei den Acetaten in Essigsäure. Das ist allerdings in noch viel höherem Maße der Fall bei wässrigen Lösungen.

Petersen<sup>1</sup> gibt z. B. die Zusammensetzung der von Kohlendioxyd befreiten Gase, wie sie bei der Elektrolyse einer  $13\frac{1}{3}$ prozentigen Lösung von Kaliumpropionat in Wasser bei ungefähr  $0^\circ$  mit einem Strom von  $0.57$  Ampere erhalten wurden. Rechnet man die Analyse in Tabelle 7 auch auf kohlenensäure-freies Gas um, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Tabelle 8.

	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
In wässriger Lösung.....	1.30	58.50	0.50	39.70
In Propionsäure .....	0.29	57.03	27.97	14.70

Bei Verwendung der wässrigen Lösung verschwindet also fast das Butan gegenüber dem Äthylen.

Die im Elektrolysiergefäß nach dem Versuch enthaltene Lösung wurde destilliert und der erste Anteil gesondert aufgefangen. Dieser trübte sich beim Verdünnen mit Wasser infolge der Abscheidung von Tröpfchen, die nach dem Neutralisieren durch Kaliumbicarbonat mittels Äther ausgeschüttelt wurden. Beim Destillieren der Ätherlösung ließ sich eine Fraktion vom Siedepunkt  $97^\circ$  bis  $100^\circ$  gewinnen. Propionsäureäthylester siedet bei  $98^\circ$ . Auch der angenehme Geruch jener Fraktion sprach für das Vorhandensein dieser Verbindung.

<sup>1</sup> Z. phys. Chem., 33, 113.

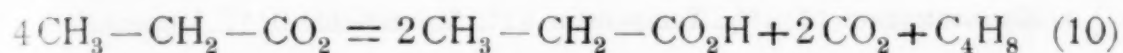


Zur Untersuchung der gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die bei der Gasanalyse mit rauchender Schwefelsäure absorbiert worden waren, wurden die gasförmigen Zersetzungsprodukte zuerst mit Kalilauge vom Kohlendioxyd befreit und dann durch einen Kaliapparat geleitet, der Brom und Wasser enthielt. So ließen sich ungefähr 13 g öliges Bromadditionsprodukte gewinnen, die aber nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat keinen einheitlichen Siedepunkt zeigten. Beim Destillieren ging vielmehr rund ein Drittel der ganzen Menge zwischen 128 und 132° über, ein weiteres Drittel zwischen 132 und 136° und dann stieg das Thermometer ohne deutlichen Haltepunkt ziemlich schnell bis 160°. Demnach konnte man also in den ersten beiden Anteilen der Hauptsache nach 1,2-Dibromäthan zu finden erwarten, dessen Siedepunkt von verschiedenen Autoren zwischen 129 und 131·6° angegeben wird. Es war aber jedenfalls noch ein höher siedender Stoff in nicht ganz geringen Mengen beigemischt. Brombestimmungen nach Carius ergaben zunächst in keiner der Fraktionen den für Dibromäthan berechneten Bromgehalt, sondern kleinere, mit zunehmendem Siedepunkt absteigende Werte. Auch die Analyse des Rohproduktes vor der fraktionierten Destillation hatte solche zu niedrige Zahlen geliefert. Aus der ersten Fraktion wurde durch Erstarrenlassen, teilweises Auftauen und mehrmaliges Abgießen des flüssig gewordenen Anteils schließlich eine kleine Menge bei 8·5° schmelzender Krystalle gewonnen, die wenigstens angenähert den Bromgehalt des Dibromäthans besaßen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wird mit 9·53° angegeben.

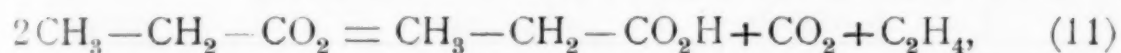
0·6940 g des Bromids vom Schmelzpunkt 8·5° gaben 1·3738 g AgBr, entsprechend 84·24% Br. Die Formel  $C_2H_4Br_2$  verlangt 85·08%.

Die Fraktion vom Siedepunkt 132° bis 136° erstarrte erst in einer Eis-Kochsalzmischung und schmolz wieder zwischen -1° und +2°, die dritte Fraktion war auch mit diesem Hilfsmittel nicht zur Krystallisation zu bringen. Dem Dibromäthan ist also in nicht ganz unbedeutenden Mengen eine bromärmere, höher siedende und wahrscheinlich niedriger schmelzende Substanz beigemischt, deren Reindarstellung aber, auch mit

Rücksicht auf die beschränkten Quantitäten, die bisher zur Verfügung standen, einstweilen noch nicht gelungen ist. Man wird vielleicht am ehesten ein Dibrombutan vermuten dürfen oder ein Gemenge mehrerer dieser Verbindungen. Die 1, 2-Verbindung siedet bei 166°, das 1, 4-Dibromid bei 188 bis 190° und das 2, 3-Dibrombutan, das vor allem in Betracht käme, bei 158°. Der Bromgehalt ist 74·1%. Demnach wären unter den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die bei der Elektrolyse des Natriumpropionats in wasserfreier Propionsäure entstehen, neben allerdings vorwaltendem Äthylen auch Butylene vorhanden. Ihre Bildung würde nach Analogie mit der Gleichung (8) erfolgen:



wie die Entstehung des Äthylens bei der Elektrolyse der Alkaliacetate. Das Äthylen der Propionatelektrolyse dagegen verdankt seine Bildung nach Hamonet dem einfacheren Vorgang:



wobei also keine Aneinanderlagerung zweier ursprünglich getrennter kohlenstoffhaltiger Reste nötig ist. Die Äthylenbildung ist also in dieser Beziehung vor der Entstehung der Butylene, aber auch vor der Butanbildung begünstigt, da die Gruppe C—C im Propionatanion schon vorgebildet ist, während der Aufbau von Butylen und von Butan die Synthese einer viergliedrigen Kohlenstoffkette aus zwei zweigliedrigen verlangt.

#### Einfluß von Konzentration, Temperatur und Stromdichte bei der Elektrolyse von Natriumpropionat, gelöst in wasserfreier Propionsäure.

Die Durchführung der Versuche war ganz ähnlich wie beim Acetat. Wegen der erheblich kleineren Leitfähigkeit konnte man aber nicht zu so geringen Konzentrationen herabgehen und auch die Temperatur wurde höher gehalten. Es wurden Lösungen von 12·5 und 19·7 Teilen Natriumpropionat in 100 Teilen verwendet und bei Temperaturen um 50° und um

80° mit Stromdichten gearbeitet, die zwischen 0·17 und 11·1 Ampere/dm<sup>2</sup> lagen.

Die Tabelle 9 enthält die prozentische Zusammensetzung der Gase, die bei der Elektrolyse entwickelt wurden, und die aus den zusammengehörigen Analysenergebnissen gebildeten Mittelwerte. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind dabei unter Äthylen verzeichnet.

Tabelle 9.  
Natriumpropionat in Propionsäure.

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
a) Konzentration 12·50/0. Temperatur 51°. Stromdichte 0·17 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
45·60	0·15	9·73	8·44	35·81	99·73	entnommen 40 Stunden nach Beginn
45·75	0·30	9·51	8·61	36·12	100·29	entnommen 44 Stunden nach Beginn
45·68	0·23	9·62	8·52	35·97	—	Mittelwerte
b) Konzentration 12·50/0. Temperatur 50°. Stromdichte 1·45 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
43·98	0·25	9·94	9·12	36·69	99·98	entnommen 16 Stunden nach Beginn
42·75	0·17	10·70	9·66	36·60	99·88	entnommen 23 Stunden nach Beginn
45·62	—	9·94	11·02	33·49	100·07	entnommen 40 Stunden nach Beginn
44·12	0·21	10·19	9·93	35·59	—	Mittelwerte
c) Konzentration 12·50/0. Temperatur 77—80°. Stromdichte 0·36 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
43·64	0·36	7·37	14·91	33·29	99·57	entnommen 15 Stunden nach Beginn. Temp. 80°
44·79	0·10	7·44	13·59	33·95	99·87	entn. 38 Stunden nach Beginn. Temp. 77—78°
44·81	0·15	6·95	13·65	34·47	100·04	entn. 44 Stunden nach Beginn. Temp. 77—79°
44·41	0·20	7·25	14·05	33·90	—	Mittelwerte



CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
d) Konzentration 12·5 <sub>0</sub> %. Temperatur 80—82°. Stromdichte 3·38 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
44·24	0·33	9·53	12·30	33·97	100·37	entnommen 22 Stunden nach Beginn. Temp. 82°
44·95	0·20	7·93	12·92	33·82	99·82	entnommen 39 Stunden nach Beginn. Temp. 80°
45·24	0·00	8·08	13·53	33·50	100·35	entnommen 44 Stunden nach Beginn. Temp. 82°
44·81	0·18	8·51	12·92	33·76	—	Mittelwerte
e) Konzentration 19·7 <sub>0</sub> %. Temperatur 49—52°. Stromdichte 0·24 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
45·51	0·14	10·06	11·14	33·19	100·04	entnommen 48 Stunden nach Beginn. Temp. 51°
44·82	0·16	9·65	11·29	34·05	99·97	entn. 51 Stunden nach Beginn. Temp. 49—50°
44·12	0·17	8·93	12·00	34·79	100·01	entn. 70 Stunden nach Beginn. Temp. 51—52°
44·82	0·16	9·55	11·48	34·01	—	Mittelwerte
f) Konzentration 19·7 <sub>0</sub> %. Temperatur 51°. Stromdichte 4·78 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
46·19	0·22	9·38	13·44	30·51	99·74	entnommen 22 Stunden nach Beginn. Temp. 51°
46·07	0·13	9·14	13·61	31·35	100·30	entnommen 23 Stunden nach Beginn. Temp. 51°
46·13	0·18	9·26	13·53	30·93	—	Mittelwerte
g) Konzentration 19·7 <sub>0</sub> %. Temperatur 77—83°. Stromdichte 0·27 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
44·58	0·32	7·92	14·06	33·10	99·98	entnommen 43 Stunden nach Beginn. Temp. 81°
42·89	0·14	7·47	12·82	37·09	100·41	entn. 48 Stunden nach Beginn. Temp. 79—83°
43·02	0·10	7·32	12·25	36·94	99·93	entn. 49 Stunden nach Beginn. Temp. 77—81°
43·50	0·19	7·67	13·04	35·71	—	Mittelwerte

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
<i>h)</i> Konzentration 19·70/100. Temperatur 82—88°. Stromdichte 11·1 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
47·24	0·31	5·99	16·89	29·42	99·85	entn. 17 Stunden nach Beginn. Temp. 82—83°
47·17	0·18	5·95	17·41	29·15	99·86	entn. 18 Stunden nach Beginn. Temp. 83—83·5°
47·44	0·05	5·62	17·35	29·36	99·82	entnommen 26 Stunden nach Beginn. Temp. 88°
47·30	0·18	5·85	17·22	29·31	—	Mittelwerte

Auch hier zeigt es sich wieder, daß durch Änderung der drei Faktoren innerhalb der angegebenen Grenzen keine sehr beträchtlichen Variationen in der Zusammensetzung hervorgerufen wurden, obwohl ihr Einfluß erkennbar ist. Deutlicher tritt er aber hervor, wenn man die Analysen auf Wasserstoff gleich 1 umrechnet, wie dies in Tabelle 10 mit den Mittelwerten der Tabelle 9 geschehen ist.

Tabelle 10.

Versuch	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	Summe
<i>a</i> .....	1·270	0·006	0·268	0·237	1·000	2·781
<i>b</i> .....	1·240	0·006	0·286	0·279	1·000	2·811
<i>c</i> .....	1·310	0·006	0·214	0·414	1·000	2·944
<i>d</i> .....	1·327	0·005	0·252	0·383	1·000	2·967
<i>e</i> .....	1·318	0·005	0·281	0·338	1·000	2·942
<i>f</i> .....	1·492	0·006	0·299	0·438	1·000	3·235
<i>g</i> .....	1·218	0·005	0·215	0·365	1·000	2·803
<i>h</i> .....	1·614	0·006	0·200	0·587	1·000	3·407

Während man aber bei der Diskussion der Einwirkung von Konzentration, Temperatur und Stromdichte auf die Acetatelektrolyse die Veränderlichkeit der Äthylenbildung wegen ihrer Geringfügigkeit vernachlässigen und das Augenmerk nur

auf die Schwankungen der Kohlendioxyd- und Äthanmenge richten konnte, hat man hier damit zu rechnen, daß auch jene durch die drei Faktoren beeinflußt werden kann. Noch schwerer überblickbar werden die Verhältnisse, wenn wirklich unter den ungesättigten Gasen Butylen enthalten ist, da jedes von diesem vorhandene Volumen das Fehlen zweier Volumina Äthylen bedeutet und auch der Bruchteil, der in Butylen übergeht, mit der Konzentration, Temperatur und Stromdichte wechseln könnte. Bis zur Entscheidung dieser Frage soll aber der ungesättigte Bestandteil als reines Äthylen betrachtet werden. In der Tabelle 10 zeigen nun die Versuchspaare *a)* und *c)*, *b)* und *d)*, *e)* und *g)*, *f)* und *h)* ausnahmslos eine Verminderung der Äthylenmenge mit steigender Temperatur, und zwar ist deren Einfluß bei der höheren Konzentration wirksamer als bei der geringeren. Geht man von der verdünnteren Lösung zur stärkeren über, so wächst die Äthylenmenge bei der tieferen Temperatur, wie die Gruppen *a)* und *e)* sowie *b)* und *f)* beweisen. Bei der höheren Temperatur ist dieser Einfluß noch eben bemerkbar in dem Versuchspaar *c)* und *g)*, aber nicht mehr in *d)* und *h)*, wahrscheinlich verwischt durch den entgegengesetzten der Erwärmung. Die Vergrößerung der Stromdichte vermehrt die Äthylenmenge in den Gruppen *a)* und *b)*, *c)* und *d)*, *e)* und *f)*. Nur *g)* und *h)* zeigen eine geringe Abnahme. Die zum Äthylen (und allenfalls Butylen) führenden Prozesse werden also durch Änderungen in der Konzentration, Temperatur und Stromdichte deutlich in Mitleidenschaft gezogen.

Unter Annahme der Gleichung (11) für die Äthylenbildung folgt, daß für jedes Äthylenvolumen je ein Volumen Butan und Kohlendioxyd im Gemisch fehlt. (Kommt es zur Entstehung von Butylen nach Gleichung (10), so verschwinden für jedes auftretende Volumen dieses Gases je zwei Volumina Kohlendioxyd, Butan und Äthylen.)

Betrachtet man die Butanmenge als Maßstab für den Umfang des »normalen« Vorganges und untersucht den Einfluß von Konzentration, Temperatur und Stromdichte darauf, so zeigen die Gruppen *a)* und *c)*, *b)* und *d)*, *e)* und *g)*, *f)* und *h)* Zunahme des Butans beim Übergang von der niedrigeren zur



höheren Temperatur. Das Versuchspaar *a)* und *c)* bei 50° und nahezu gleicher kleiner Stromdichte beweist ferner, daß mit steigender Konzentration unter sonst gleichen Umständen eine Annäherung an die normale Zersetzung stattfindet. Das Paar *b)* und *f)* bei derselben Temperatur und größerer Stromdichte sowie *d)* und *h)* bei höherer Temperatur und Stromdichte zeigen den Einfluß der Konzentration in derselben Richtung, wenn auch nicht ganz rein, da in diesen Paaren eine mäßige Zunahme der Stromdichte zugleich mit der Konzentrationserhöhung eingetreten ist. In der Gruppe *c)* und *g)* für die Temperatur 80° ist die Wirkung der steigenden Konzentration verdeckt, vielleicht weil außer der Zunahme der Konzentration eine kleine Abnahme der Stromdichte von *c)* nach *g)* stattfindet. Mit der Vergrößerung der Stromdichte ist bei der konzentrierteren Lösung eine Vermehrung des Butans verknüpft, wie die Versuchspaare *e)* und *f)* sowie *g)* und *h)* zeigen, bei der verdünnteren zeigt die Gruppe *a)* und *b)* zwar dasselbe, *c)* und *d)* aber widerspricht diesem Befund.

Die früher festgestellte Abnahme der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit steigender Temperatur kommt also der Butanbildung zugute, welche eine Zunahme beim Übergang von der tieferen zur höheren Temperatur zeigt. Dagegen tritt in dem Einfluß der beiden anderen Faktoren keine so einfache Beziehung zutage, vielmehr scheinen diese beide Prozesse, Butanbildung und Erzeugung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, in gleichem Sinne zu beeinflussen, vielleicht auf Kosten der Esterbildung.

Der Gang der Butanbildung mit Zunahme der Temperatur ist entgegengesetzt zu dem für die Äthanentstehung bei der Acetatelektrolyse gefundenen. Ich möchte dies durch den eben festgestellten Zusammenhang mit der Äthylen- (und Butylen-) Bildung erklären.

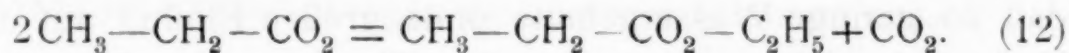
Hält man daran fest, daß die Äthylenproduktion nach Gleichung (11) erfolge, so kann man berechnen, wieviel Butan hätte entstehen müssen, wenn die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ganz unterblieben wäre, indem man zum Volumen des Butans das des Äthylens hinzufügt. Der Unterschied der so erhaltenen korrigierten Butanmenge von 1, der

theoretischen Menge, gibt einen Maßstab zur Beurteilung des Umfanges, den andere Reaktionen, so namentlich die Esterbildung annehmen.

Tabelle 11.

In	a	b	c	d	e	f	g	h
korrig. Butan . . . . .	0·505	0·565	0·628	0·635	0·619	0·737	0·580	0·787
1-korrig. Butan . . . . .	0·495	0·435	0·372	0·365	0·381	0·263	0·420	0·213

Sollte die Butylenmenge jeweils erheblich sein, so würde sich die korrigierte Butanmenge noch erhöhen, da unter Zugrundelegung der Gleichung (10) jeweils zwei Volumina Butan einem Volumen Butylen entsprechen. Daß die Esterbildung bei der Propionatelektrolyse reichlicher erfolgt als beim Acetat, lehrt schon der Augenschein bei der Untersuchung der im Elektrolysiergefäß nach dem Versuch zurückgebliebenen Flüssigkeit. Die Reaktionsgleichung ist nach Hamonet:



Unter Benützung der Ergebnisse, die Petersen bei der Elektrolyse angesäuerter wässriger Lösungen von Kaliumpropionat erhielt, lassen sich Vergleiche mit den Befunden ziehen, die sich mit Lösungen in wasserfreier Propionsäure ergaben. Zunächst ist hervorzuheben, daß Petersen unter gar keinen Bedingungen auch nur annähernd so große Butanmengen erzielte. Dementsprechend sind natürlich die Quantitäten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erheblich größer bei seinen Versuchen. Den Einfluß der Konzentration bestimmt er dahin, daß die Butanmenge mit steigender Verdünnung abnimmt, mit wachsender Konzentration also größer wird. Dasselbe fand ich bei den Lösungen in Propionsäure.

Die Wirkung der zunehmenden Stromstärke (und Stromdichte) ist nach Petersen gering, doch scheint die Butanmenge im Zusammenhang damit zu wachsen, wie auch meine

Versuche zeigten. Versuche zur Feststellung des Temperatureinflusses hat Petersen nicht ausgeführt.

Soweit also eine Vergleichung möglich ist, sieht man auch hier, daß die Elektrolyse angesäuerter wässriger und wasserfreier propionsaurer Lösungen von Propionaten zu qualitativ gleichen, nur dem Mengenverhältnis nach verschiedenen Produkten führt. Änderung der Konzentration und der Stromdichte wirken im gleichen Sinne auf beide Vorgänge ein. Man wird sie also möglichst gleichartig formulieren dürfen.

#### **Ameisensaures Alkali, gelöst in Ameisensäure.**

Im Anschluß an die Versuche mit Lösungen der Acetate in Essigsäure und der Propionate in Propionsäure wurden nun auch Lösungen von Natriumformiat in Ameisensäure der elektrolytischen Zersetzung unterworfen. Die Ergebnisse können nicht das gleiche Gewicht beanspruchen wie die mit Essigsäure und Propionsäure, weil die Ameisensäure nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit als wasserfrei gelten dürfte. Indessen sprechen die Versuche mit nur durch Ausfrieren gereinigter und mit über  $P_2O_5$  getrockneter Essigsäure, welche zu im wesentlich gleichen Ergebnissen führten, doch dafür, daß so geringe Wassergehalte ohne großen Einfluß auf den Verlauf der Elektrolyse sind. Das Trocknen mit Phosphor-pentoxyd war hier nicht anwendbar, weil dabei unter Aufschäumen Zersetzung der Säure eintrat. Daher wurde Kahlbaum'sche Ameisensäure nur durch Ausfrierenlassen und zweimaliges Abgießen des flüssig gebliebenen Anteils gereinigt. Das darin aufzulösende Natriumformiat wurde bei  $120^\circ$  bis  $130^\circ$  bis zum Gleichbleiben des Gewichtes getrocknet.

Formiatlösungen in Ameisensäure leiten besser als Acetate, gelöst in Essigsäure. Als gasförmige Produkte der Elektrolyse wurden festgestellt: Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxydgas und Wasserstoff, wobei das erstgenannte und das letzte Gas ganz außerordentlich vorwalten. Ein Vorversuch mit einer Lösung von 4 Teilen Natriumformiat in 100 Teilen bei  $17^\circ$  und einer Stromdichte von ungefähr  $0.5 \text{ Ampere/dm}^2$  ergab folgende quantitative Zusammensetzung des entwickelten Gases:



Tabelle 12.

Gasprobe.....	49·71 $cm^3$	$CO_2 = 44·36\%$
Nach Absorption von $CO_2$ ....	27·66	$O_2 = 0·52$
» » » $O_2$ .....	27·40	$CO = 0·66$
Gasrest zur Verbrennung.....	20·77	$H_2 = 54·43$
» mit $O_2$ .....	56·53	
Nach der Explosion.....	25·64	
» Absorption des $CO_2$ ....	25·39	
» » » $O_2$ .....	0·0	

Dabei muß es im Hinblick auf die späteren Versuche als zweifelhaft bezeichnet werden, ob schon vollkommene Sättigung der Lösung in bezug auf die entwickelten Gase eingetreten war. Das nach Wegnahme des Kohlendioxyds noch in geringen Mengen vorhandene kohlenstoffhaltige Gas wurde als Kohlenoxydgas berechnet, weil beim Durchleiten der Gase durch verdünnte Blutlösung spektroskopisch die Anwesenheit des Kohlenstoffmonoxyds leicht und sicher festzustellen war. Hypothetisch ist nur die Annahme, daß es das einzige kohlenstoffhaltige Gas neben der Kohlensäure sei.

Das Kohlenoxydgas ist unter den Produkten der Elektrolyse wässriger Formiatlösungen in älteren Arbeiten nicht erwähnt. Die Versuche Jahn's schließen die Anwesenheit irgendwie erheblicher Mengen davon sogar bestimmt aus.

#### Einfluß von Temperatur, Konzentration und Stromdichte bei der Elektrolyse von Natriumformiat, gelöst in Ameisensäure.

Die Versuche wurden ähnlich ausgeführt wie bei Essigsäure und Propionsäure, und zwar mit Lösungen von 4% und 11·2% Natriumformiat bei Zimmertemperatur (17° bis 23°) und bei 57° bis 59° mit Stromdichten, die zwischen 0·5 und 105 Ampere/ $dm^2$  lagen. Die Tabelle 13 enthält die Zusammensetzung der Gase.

Tabelle 13.

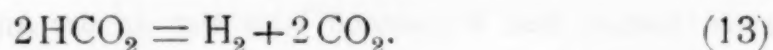
## Natriumformiat in Ameisensäure.

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
a) Konzentration 4·1 0/0. Temperatur 17°. Stromdichte 0·51 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
48·29	0·31	0·21	51·17	99·98	entnommen 20 Stunden nach Beginn
49·05	0·18	0·33	50·54	100·10	entnommen 25 Stunden nach Beginn
49·16	0·20	0·17	50·49	100·02	entnommen 27 Stunden nach Beginn
48·83	0·23	0·24	50·73	—	Mittelwerte
b) Konzentration 4·1 0/0. Temperatur 21°. Stromdichte 100 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
48·66	0·53	0·45	50·36	100·00	entnommen 3 Stunden nach Beginn
48·97	0·48	0·60	50·00	100·05	entnommen 5 Stunden nach Beginn
48·93	0·35	0·67	50·13	100·08	entnommen 9 Stunden nach Beginn
48·85	0·45	0·57	50·16	—	Mittelwerte
c) Konzentration 4·1 0/0. Temperatur 58—59°. Stromdichte 0·53 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
51·70	0·31	0·91	46·83	99·75	entnommen 27 Stunden nach Beginn. Temperatur 58°
51·58	0·08	1·20	47·11	99·97	entnommen 30 Stunden nach Beginn. Temperatur 59°
49·14	0·02	1·55	49·49	100·20	entnommen 32 Stunden nach Beginn. Temperatur 58°
50·81	0·14	1·22	47·81	—	Mittelwerte
d) Konzentration 4·1 0/0. Temperatur 57—59°. Stromdichte 100 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
49·19	0·22	0·24	50·23	99·88	entnommen 3 1/2 Stunden nach Beginn. Temperatur 59°
49·41	0·22	0·34	49·86	99·83	entnommen 5 1/4 Stunden nach Beginn. Temperatur 59°
49·18	0·29	0·30	49·52	99·29	entnommen 8 Stunden nach Beginn. Temperatur 57°
49·26	0·24	0·29	49·87	—	Mittelwerte

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
e) Konzentration 11·20/0. Temperatur 23°. Stromdichte 105 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
48·86	0·46	0·45	50·19	99·96	entnommen 5½ Stunden nach Beginn
49·22	0·36	0·41	50·07	100·06	entnommen 7½ Stunden nach Beginn
49·25	0·30	0·34	50·16	100·05	entnommen 9 Stunden nach Beginn
49·11	0·37	0·40	50·14	—	Mittelwerte

Man sieht aus der Zusammenstellung, daß die Wirkung einer Abänderung von Konzentration, Temperatur und Stromdichte auf die Zusammensetzung des Gasgemisches innerhalb der angegebenen Grenzen nur gering ist. Was aber bei allen Versuchen zuerst auffällt, ist das Mengenverhältnis des Kohlendioxyds zum Wasserstoff, das fast genau 1:1, nicht aber wie bei Acetat in Essigsäure annähernd 2:1 ist.

Die Reaktionsgleichungen (1) und (2), auf die Elektrolyse des Formiats angewendet, gäben auch eine Erklärung dafür. Es ist darin  $n = 0$  zu setzen und man erhält dann als Anodenvorgang:



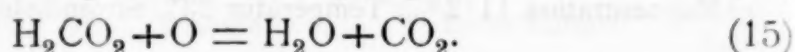
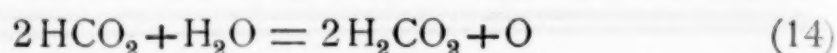
Es würde demnach auch an der Anode ein Volumen Wasserstoff entwickelt neben dem kathodischen Wasserstoff, im ganzen also zwei Raumteile, wie auch vom Kohlendioxyd.

Dieser Anwendung der Formel (2) steht aber die Angabe von Bunge<sup>1</sup> entgegen, daß bei der Elektrolyse wässriger Ameisensäurelösungen kein Wasserstoff an der Anode entwickelt wird. Daher kommt der durch (13) dargestellte Zerfall nicht in Betracht. Bunge nimmt vielmehr an, das an der Anode entwickelte Kohlendioxyd verdanke seine Entstehung nur einer Oxydation von Ameisensäure durch sekundär infolge

<sup>1</sup> Berl. Ber., 9, 1598.



einer Wechselwirkung zwischen Formiat und Wasser gebildeten Sauerstoff, wie es die folgenden Gleichungen darstellen:



Jahn schließt sich dieser Auffassung an.

Da nun auf diese Weise für jedes Volumen kathodischen Wasserstoffes nur ein halbes Volumen Sauerstoff und nach (15) ein Volumen Kohlensäure gebildet wird, erklärt sich die angenäherte Gleichheit der Kohlendioxyd- und Wasserstoffvolumina.

Es war nun zunächst zu prüfen, ob auch bei der Elektrolyse der Lösung von Natriumformiat in Ameisensäure Wasserstoff unter den Anodengasen fehlt. Dies ist tatsächlich der Fall.

Zu diesem Zwecke wurde die Formiatlösung, die zum Versuch *e*) gedient hatte, also 11·2 Teile Natriumformiat in 100 enthielt, in ein 2 cm weites U-Rohr eingefüllt. Jeder Schenkel war mit einem zweifach durchbohrten Korkstopfen verschlossen, der ein Gasableitungsrohr und die blanke Platinelektrode von 5·25 cm<sup>2</sup> einseitiger Oberfläche trug. Die Anodengase wurden so gesondert zur Analyse aufgefangen. Der Versuch fand bei Zimmertemperatur statt, die Stromstärke war 0·12 Ampere, also die Stromdichte 2·3 Ampere/dm<sup>2</sup>. Eine Probe von 60·49 cm<sup>3</sup> Anodengas wurde von Kalilauge fast ganz absorbiert. Die zurückbleibende Gasblase betrug nicht mehr als 0·1 cm<sup>3</sup> und wurde nicht genauer gemessen.

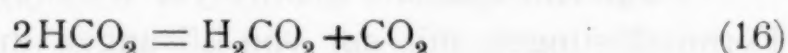
Eine Probe von 54·40 cm<sup>3</sup>, die mehrere Stunden später zur Analyse gesammelt wurde, verschwand beim Behandeln mit Kalilauge ebenfalls bis auf einen kleinen Rest. Wasserstoff wird also an der Anode nicht in meßbaren Mengen entwickelt.

Man kann also die Analysenergebnisse der Tabelle 13 wieder wie früher auf den kathodischen Wasserstoff = 1 beziehen. Dies ist in Tabelle 14 mit den in Tabelle 13 enthaltenen Mittelwerten geschehen.

Tabelle 14.

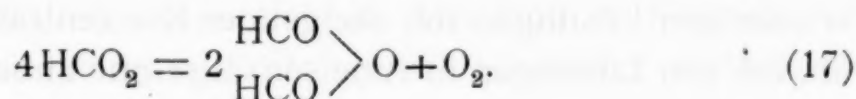
Versuch	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Summe
<i>a</i> .....	0·963	0·005	0·005	1·000	1·973
<i>b</i> .....	0·974	0·009	0·011	1·000	1·994
<i>c</i> .....	1·063	0·003	0·026	1·000	2·092
<i>d</i> .....	0·988	0·005	0·006	1·000	1·999
<i>e</i> .....	0·979	0·007	0·008	1·000	1·994

Der Vorgang (13) findet also offenbar nicht statt. Dennoch braucht man aber nicht mit Bunge und Jahn einen Oxydationsprozeß nach (14) und (15) anzunehmen, sondern es genügt, an eine Wechselwirkung zweier entladener Formiatanionen nach der Gleichung:

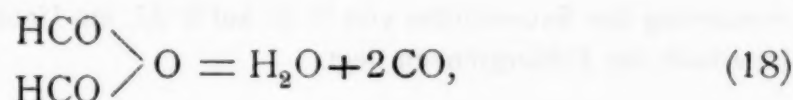


zu denken, die ein genaues Analogon zur Esterbildung bei den Acetaten und Propionaten darstellt, wie ein Blick auf die Reaktionsgleichungen (7) und (12) zeigt. Der durch (16) ausgedrückte Vorgang wäre demnach als der vorherrschende Anodenprozeß aufzufassen. Er liefert ein Volumen Kohlendioxyd für jedes Volumen kathodischen Wasserstoffes.

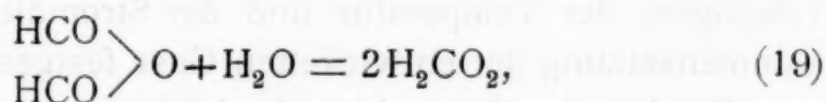
Der Sauerstoff mag wohl wieder einer in geringem Umfang sich abspielenden Anhydridbildung seine Entstehung verdanken:



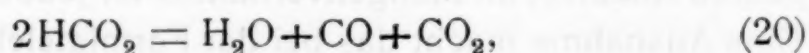
Da aber das Ameisensäureanhydrid nach allen bisherigen Versuchen nicht beständig ist (oder doch nur in verschwindend geringen Konzentrationen), so könnte möglicherweise ein Zerfall eintreten



der Kohlenoxydgas liefert. Man hätte danach viermal so viel Kohlenoxyd zu erwarten als Sauerstoff. Sind aber Spuren von Wasser zugegen (und solche werden ja nach (18) auch neu gebildet), so kann wohl auch eine Rückbildung von Ameisensäure stattfinden:



wodurch die Kohlenoxyderzeugung eingeschränkt wird. Ferner ist auch Kohlenoxydentwicklung nach der Reaktion möglich:



also unabhängig von der Sauerstoffbildung und ihr Stattfinden in merklichem Umfang wird dort anzunehmen sein, wo die Kohlenoxydmenge größer ist als das Vierfache des Sauerstoffs. Das ist der Fall beim Versuch *c*) bei höherer Temperatur und geringer Stromdichte.

Vergleicht man die Elektrolyse wässriger angesäuerter Formiatlösungen mit der von Lösungen in möglichst wasserfreier Ameisensäure, so fällt zunächst als gemeinsam auf, daß die Wasserstoffmenge angenähert gleich groß ist wie die Kohlendioxydmenge.

Petersen gibt z. B. die Zusammensetzung der Gase bei der Elektrolyse einer fünfprozentigen Natriumformiatlösung bei 0° und 0.5 Ampere wie folgt an:  $O_2 = 9.55$ ,  $H_2 = 90.45$ ,  $CO_2 = 71.35$ . Die Mittelwerte beim Versuch *a*) mit einer vierprozentigen Lösung von Natriumformiat in Ameisensäure bei 17° und 0.51 Ampere/ $dm^2$  Stromdichte sind  $O_2 = 0.23$ ,  $H_2 = 50.73$ ,  $CO_2 = 48.83$ .

Der Sauerstoffgehalt der entwickelten Gase nimmt bei wässrigen Lösungen mit steigender Konzentration sehr rasch ab, bei den Lösungen in Ameisensäure nur unbedeutend.

So fand Petersen bei der Elektrolyse einer fünfprozentigen wässrigen Lösung von Natriumformiat, ausgeführt bei 0° und mit 5 Ampere Stromstärke 11.05 Teile Sauerstoff, bei Verwendung einer fünfzehnprozentigen Lösung aber nur noch 1.25 Teile. Die Versuche *b*) und *c*) zeigen dagegen beim Übergang von einer vier- zu einer elfprozentigen Lösung in Ameisensäure nur eine Verminderung des Sauerstoffes von 0.45 auf 0.37, ein Unterschied, der wohl noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

### Zusammenfassung.

Die elektrolytische Zersetzung von Alkaliacetaten, gelöst in wasserfreier Essigsäure, von Alkalipropionaten in wasserfreier Propionsäure und von Natriumformiat in Ameisensäure wurde untersucht und der Einfluß der Konzentration der Lösungen, der Temperatur und der Stromdichte auf die Zusammensetzung der entwickelten Gase festgestellt.

Die bei der Elektrolyse der Lösungen in den Säuren entstehenden Produkte sind qualitativ dieselben wie bei der Zersetzung angesäuerter wässriger Lösungen der gleichen fettsauren Alkalien, ihr Mengenverhältnis ist jedoch vielfach anders. Eine Ausnahme macht das bei der Formiatelektrolyse gebildete



Kohlenoxydgas, das bei wässerigen Lösungen bisher anscheinend noch nicht nachgewiesen wurde, und möglicherweise das aus Propionat entstehende Butylen, falls dessen Bildung sich bestätigt, für welches dasselbe gilt.

Temperaturerhöhung, Konzentrationssteigerung und Vermehrung der Stromdichte wirken bei Lösungen in den Säuren im großen und ganzen im gleichen Sinne wie bei wässerigen. Nur die Größe ihres Einflusses ist in beiden Fällen verschieden, und zwar bei den Säurelösungen durchwegs gering.

Diese Gleichartigkeit des Verlaufes legt den Schluß nahe, daß in beiden Fällen die Hauptreaktionen dieselben sind. Da aber bei den Lösungen in den Säuren Wasser ausgeschlossen ist, wird man für die Formulierung der mutmaßlichen Vorgänge alle Reaktionen außer Betracht lassen müssen, die mit der Teilnahme des Wassers rechnen, und zwar nach Möglichkeit auch bei den wässerigen Lösungen.

In allen Fällen ließen sich im Anschluß an Formeln von Hamonet die Vorgänge als verschiedenartig verlaufende Wechselwirkungen zwischen zwei (oder mehr) entladenen Säureanionen darstellen.



# Das ternäre System Silber-Zink-Blei.

## Ein Beitrag zur Theorie des Parkesierens

von

R. Kremann und F. Hofmeier [†].

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 12 Textfiguren und 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

Die Kenntnis dieses ternären Systems bietet nach zweifacher Richtung ein gewisses Interesse: in theoretischer Beziehung vor allem deshalb, weil es sich aus drei binären Systemen: Ag—Zn, Ag—Pb, Pb—Zn zusammensetzt, bei denen die allerverschiedensten Typen der Gleichgewichte fest-flüssig auftreten können.

1. Das System Ag—Zn bildet nach G. Petrenko<sup>1</sup> vier Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ ,  $\text{AgZn}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ , die untereinander feste Lösungen bilden, und zwar teilweise ohne, teilweise mit einer Mischungslücke im festen Zustande.

2. Das System Ag—Pb stellt zwei Stoffe dar, die im flüssigen Zustande vollkommen, im festen nicht mischbar sind und keine Verbindungen liefern.<sup>2</sup>

3. Das System Pb—Zn<sup>3</sup> bildet im flüssigen Zustande zwei flüssige Schichten, die fast aus den reinen Metallen bestehen.

<sup>1</sup> Z. S. anorg. Ch., 48, 347 (1906).

<sup>2</sup> Petrenko, Z. S. anorg. Ch., 53, 200 (1907).

<sup>3</sup> Die Metalle lösen sich gegenseitig zu nur geringem Teil. Nach Spring beträgt die Löslichkeit des Zn in Pb 1·20% bei der Temperatur von 334°, die des Pb in Zn 1·50% bei 419° (Z. S. anorg. Ch., 13, 29 [1897]).

Nach Percy (Metallurgie des Bleis) löst Zn 20% Pb, Pb 1·50% Zn.



Bei der Verschiedenheit der drei binären Systeme waren im ternären System theoretisch besonders interessante Verhältnisse zu erwarten.

In zweiter Linie ist die Kenntnis des ternären Systems Ag—Zn—Pb vom technischen Standpunkte von Interesse. Dem von Parkes begründeten Verfahren der Entsilberung silberarmen Werkbleis liegt ja das ternäre System Ag—Pb—Zn zugrunde.

Wir können das ternäre System Zn—Ag—Pb in fünf verschiedene ternäre Systeme zerlegen, da Ag und Zn nach Petrenko zu vier gut definierten Verbindungen zusammentreten.

Ag <sub>2</sub> Zn <sub>5</sub> ,	entsprechend dem Gehalt von 60·0 % Zn	
Ag <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> ,	»	47·61
AgZn	»	37·7
Ag <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub>	»	28·1

Wir haben es also mit folgenden fünf ternären Systemen zu tun:

1. Pb — Zn — Ag<sub>2</sub>Zn<sub>5</sub>
2. Pb — Ag<sub>2</sub>Zn<sub>5</sub> — Ag<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>
3. Pb — Ag<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> — AgZn
4. Pb — AgZn — Ag<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>
5. Pb — Ag<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub> — Ag

Ziehen wir in einem gleichseitigen Dreieck, dessen Endpunkte in bekannter Weise die reinen Stoffe, also je 100% von Zn, Ag, beziehungsweise Pb darstellen, von der den vier Verbindungen entsprechenden Seite ZnAg »Isokonzentrat« zu dem reinem Pb entsprechenden Punkt Pb, so zerlegen wir das gleichseitige Dreieck in fünf Dreiecke, deren jedes der Reihe nach den geometrischen Ort der oben erwähnten fünf ternären Teilsysteme darstellt (Fig. 1). Die Konstruktion ternärer Punkte in diesem ungleichseitigen Dreieck wird sehr einfach, wenn wir eben zwecks Konstruktion das Verhältnis Ag|Zn in der Weise berechnen, daß ihre Summe 100% entspricht, und auf der Seite ZnAg (Fig. 1) auftragen. Wir erhalten etwa Punkt M. Den zugehörigen Bleigehalt der ternären Mischung berechnen wir so, daß die Summe von Pb und der konstant zusammengesetzten Ag—Zn-Mischung 100 Teile beträgt und

tragen auf der Seite Zn—Pb von Zn aus den Bleigehalt auf. Er reicht etwa bis  $N$ . Der Schnittpunkt einer von  $N$  zu ZnAg gezogenen Parallelen mit der Verbindungslinie von  $M$  mit  $P$ , die den geometrischen Ort aller ternären Mischungen darstellt, bei dem das Verhältnis Zn—Ag demjenigen des Punktes  $M$  entspricht, gibt uns im Gesamtdreieck den gewünschten, zu konstruierenden Punkt  $P$ .

Die zugehörigen Gleichgewichtstemperaturen denken wir uns in bekannter Weise auf senkrechten Perpendikeln aufgetragen.

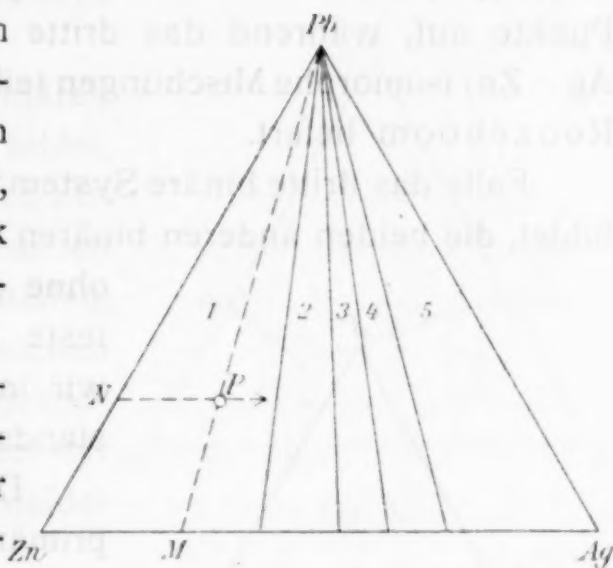


Fig. 1.

Bei Erstarrung von Mischkrystallen, im besonderen in ternären Systemen, haben wir<sup>1</sup> zwei Arten von Krystallisation zu unterscheiden:

Die Krystallisation erster Art, bei der die primär abgeschiedenen Mischkrystalle ihre Zusammensetzung nicht mehr ändern.

Diese Krystallisation führt zu instabilen Zuständen und kann nur bei Abschrecken der Schmelze oder in noch idealerem Falle beim sofortigen Entfernen der primär ausgeschiedenen Krystalle realisiert werden.

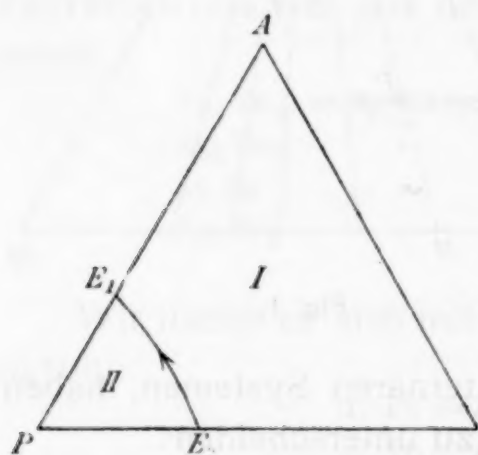
Bei langsamem Abkühlen, wie es etwa bei Aufnahme von Zeitabkühlungskurven der Fall ist, können wir annehmen, daß die Zeit zur Umwandlung der Mischkrystalle genügend groß ist. Die einmal abgesetzten Mischkrystalle behalten ihre Zusammensetzung nicht bei, sondern sie ändern bei jeder Temperaturänderung auch ihre Zusammensetzung. Es erfolgt dann die zu stabilem Gleichgewicht führende Krystallisation zweiter Art. Bei den im folgenden mitgeteilten Aufnahmen von Zeitabkühlungskurven werden wir es also meist mit dieser letzten Art von Krystallisation zu tun haben.

<sup>1</sup> Nach Schreinemakers, Z. S. phys. Ch., 50, 192 ff. (1905).

Bei allen unseren fünf oben erwähnten ternären Teilsystemen weisen, abgesehen von den Mischungslücken im flüssigen Zustande, stets je zwei binäre Systeme (und zwar diejenigen, bei denen eine Komponente Pb ist), eutektische Punkte auf, während das dritte (eines der fünf Teilsysteme Ag—Zn) isomorphe Mischungen teils nach Typus I oder IV nach Roozeboom liefert.

Falls das dritte binäre System Mischkrystalle nach Typus I bildet, die beiden anderen binären Systeme eutektische Punkte,

ohne daß in den beiden letzteren feste Lösungen auftreten, haben wir im ternären System zwei Zustandsfelder zu unterscheiden:



Das Feld I ( $A Z E_1 E_2$ ), das primärer Krystallisation der Mischkrystalle entspricht, und das Feld II ( $P E_1 E_2$ ), das primärer Krystallisation des reinen dritten Stoffes  $P$  entspricht.

Fig. 2.

Unter Annahme der Krystallisation zweiter Art werden Mischungen, deren Zusammensetzung innerhalb des Feldes I liegt, primär bestimmte Mischkrystalle zwischen  $A$  und  $Z$  abscheiden.

Während der unter sinkender Temperatur erfolgenden Krystallisation wird deren Zusammensetzung eine Reihe von Gleichgewichtszuständen durchlaufen, bis die restierende Schmelze einem Punkt der die beiden binären Eutektika  $E_1$  und  $E_2$  stetig verbindenden Kurve entspricht. Dann scheidet sich gleichzeitig der dritte Stoff aus. Die Krystallisation erfolgt nun längs  $E_1 E_2$ , ohne daß jedoch die Temperatur konstant bleibt, da ja drei Stoffe nur in zwei festen Phasen neben der flüssigen und dampfförmigen vorliegen. Je nachdem  $E_2$  oder  $E_1$  höherer Temperatur entspricht, verläuft die Krystallisationsbahn gegen  $E_1$  oder  $E_2$ . Zu bemerken ist, daß bei der Krystallisation auf  $E_1 E_2$  unter Sinken der Temperatur die Schmelze erstarrt ist, bevor die Temperatur des niedriger schmelzenden binären Eutektikums erreicht ist.



Es kann aber auch der Fall eintreten, daß die binäre eutektische Kurve  $E_1E_2$  nicht stetig von höherer zu niedriger Temperatur verläuft, sondern ein Temperaturmaximum oder -minimum aufweist. Alle diese Fälle wollen wir ad hoc als Typen A nach Schreinemakers bezeichnen.

Falls jedoch in dem binären System, das feste Lösung bildet, eine Mischungslücke im festen Zustande auftritt, also in demselben zwei Arten von Mischkristallen, die A-reichen  $M_A$  und die Z-reichen  $M_Z$  auftreten, also ein Umwandlungspunkt  $U$  vorliegt, haben wir drei verschiedene Zustandsfelder zu unterscheiden:

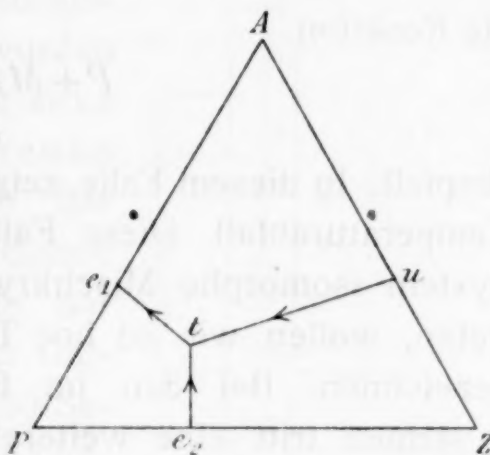


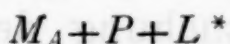
Fig. 3.

Fläche  $Zute_2$  entspricht primärer Ausscheidung von Mischkristallen  $M_Z$ ,

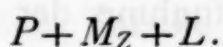
Fläche  $Aute_1$  entspricht primärer Ausscheidung von Mischkristallen  $M_A$ ,

Fläche  $e_1te_2P$  entspricht primärer Ausscheidung von reinem Stoff  $P$ .

Die Kurve  $e_1t$  gibt das Gleichgewicht

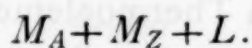


an, die Kurve  $e_2t$  das Gleichgewicht



Es ist hierbei angenommen, daß  $e_2$  höher als  $e_1$  und die Temperatur  $t$  zwischen  $e_1$  und  $e_2$  liegt.

Die Kurve  $tu$  entspricht dem System

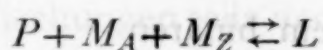


Bei der Temperatur  $t$  vollzieht sich zwischen den Phasen  $P$ ,  $L$ ,  $M_A$  und  $M_Z$  die Reaktion  $P + M_Z \rightleftharpoons M_A + L$ .

\*  $L$  bedeutet Schmelze.

Da unterhalb dieser Temperatur noch ein Gleichgewicht mit Flüssigkeit, nämlich  $P+M_A+L$  auftreten kann, ist diese Temperatur  $t$  die eines Umwandlungspunktes und keine eutektische.

Es kann aber auch der Fall eintreten, daß sich im Punkt  $t$  die Reaktion



abspielt. In diesem Falle zeigen alle gegen  $t$  gehenden Kurven Temperaturabfall. Diese Fälle, in denen also in dem einen System isomorphe Mischkrystalle mit Mischungslücken auftreten, wollen wir ad hoc Typen  $B$  nach Schreinemakers bezeichnen. Bei den im folgenden untersuchten ternären Systemen tritt eine weitere Komplikation dadurch ein, daß noch eine Mischungslücke im flüssigen Zustande auftritt. Dieser Umstand ändert jedoch die oben angestellten theoretischen Darlegungen prinzipiell nicht wesentlich.

Es soll deshalb ohne weiteres auf die Besprechung der experimentellen Untersuchungen der oben erwähnten fünf Teilsysteme übergegangen werden; am geeigneten Orte kommen wir dann auf die besonderen Verhältnisse zu sprechen, die durch das Auftreten der Mischungslücke in flüssigem Zustande bedingt wird.

### Experimentelle Untersuchung des ternären Systems Zn—Pb—Ag.

Die Methode der Aufnahme der Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig bestand darin, daß stets je 30 g von verschieden zusammengesetzten Mischungen in einem elektrischen Schmelzofen von Heraeus in hessischen Schmelztiegeln geschmolzen wurden; im Tiegel  $S$  befand sich in einer Quarzglasschutzhülle ein Thermoelement  $T$  aus Platin-Platinrhodium, dessen zweite Lötstellen (Verbindung mit den Kupferdrähten, die zum Galvanometer führten) durch schmelzendes Eis auf  $0^\circ$  erhalten wurden. Im Heizrohr  $H$  (Fig. 4) des Heraeus-Ofens befand sich ein Einlagerrohr  $E$ , das gasdicht nach unten abgeschlossen war. Während des Schmelzens und

Abkühlens der Mischung wurde stets ein Strom getrockneter Kohlensäure durch das Einlagerrohr gesandt. Die Schmelze war außerdem mit gereinigter Holzkohle bedeckt, um auch hierdurch eine Oxydation der geschmolzenen Metalle zu hindern. Die einzelnen Schmelzen wurden nun auf Temperaturen erhitzt, die zirka 50 bis 100° über den von Petrenko angegebenen Erstarrungspunkten der binären Ag—Zn-Mischungen gleichen Verhältnisses lagen. Nun wurde der Strom im Ofen abgestellt und der Galvanometeraussschlag von 30 zu 30 Sekunden abgelesen und notiert; die Umrechnung der Galvanometeraussschläge auf Temperaturen erfolgte auf graphischem Wege. Nach je 10 bis 12 Versuchen wurden zwecks Eichung Zeitabkühlungskurven von reinem Blei, Silber und Zink aufgenommen und für die den Haltpunkten konstanter Temperatur entsprechenden Galvanometeraussschläge folgende Temperaturen angenommen:

bei Ag = 961·5 (id. Haltzeit 5' )

• Pb = 326·9 ( „ „ 8·5' )

• Zn = 419 ( „ „ 9·5' )

Zur Kontrolle der Versuchsanordnung wurden für eine Pb—Ag- und zwei Zn—Ag-Mischungen Zeitabkühlungskurven aufgenommen. Beifolgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder:

Tabelle 1.

Binäres System Ag—Zn	Nach Petrenko		Nach Hofmeier	
	Beginn	Ende	Beginn	Ende
	der Krystallisation		der Krystallisation	
85 Gew. % Ag + 15 % Zn	832	750	835	750
65 „ „ + 35 „ „	700	—	710	—

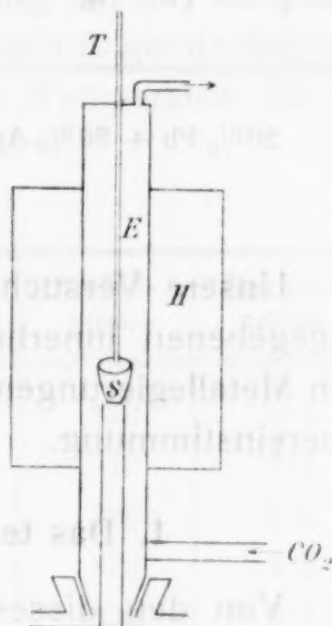


Fig. 4.



Binäres System Pb—Ag	Nach Petrenko		Nach Hofmeier	
	Beginn der Krystall.	2. eutekt. Haltpunkt	Beginn der Krystall.	2. eutekt. Haltpunkt
20% Pb + 80% Ag	815	300	813	300

Unsere Versuchsdaten stehen mit den in der Literatur angegebenen innerhalb des bei thermischen Untersuchungen von Metallegierungen möglichen Fehlers von  $\pm 5\%$  in guter Übereinstimmung.

### 1. Das ternäre System Zn, Pb, $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ .

Von den dieses ternäre System begrenzenden binären Systemen ist das System Pb—Zn festgelegt, da bekannt ist, daß die Mischungslücke im flüssigen Zustande von 98·5% bis 1·2% Zink reicht. Innerhalb dieses Konzentrationsintervalles erfolgt primäre Krystallisation bei konstanter Temperatur. Der eutektische Punkt zwischen Blei und Zink liegt also zwischen 100 und 98·8% Blei. Nach den mit Systemen mit nur wenig Ag gemachten Erfahrungen dürfte die eutektische Temperatur von 310° nicht viel differieren.

Das zweite binäre System Zn— $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  bildet isomorphe Mischungen nach Typus IV von Roozeboom. Die Schmelzkurve dieses Systems verläuft vom Schmelzpunkt der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  (60% Zn und 40% Ag entsprechend) 638° sinkend zum Zinkschmelzpunkt. Bei zirka 96·5% Zn und 430° liegt der Umwandlungspunkt der zinkreichen und der  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ -reichen Mischkrystalle. Das dritte System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ —Pb war festzulegen.

Von vornherein war zu erwarten, daß sich die für das binäre System Zn—Pb beobachtete Mischungslücke in flüssigem Zustande auch im System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ —Pb vorfindet. Zur Feststellung der Größe dieses Intervalles der Nichtmischbarkeit wurde ein binäres Erstarrungsdiagramm des Systems  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ —Pb in bekannter Weise aufgenommen auf Grund von Zeitabkühlungskurven von je 30 g einer Mischung von wechselnden

Mengen Blei einerseits, einer Zn Ag-Mischung andererseits, in welcher letzterer das Verhältnis Zn : Ag stets 60% zu 40% betrug, also dem Verhältnis der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  entsprach. Aus den Zeitabkühlungskurven ergeben sich folgende Beginn-, beziehungsweise Haltpunkte konstanter Temperatur für die Krystallisation:

Tabelle 2.

Pb %	Beginn der Krystall.	1. Halt-punkt	Zeit des-selben	2. Halt-punkt	Zeit des-selben
2	640	620	2	320	0.5
5	620	620	8	320	0.5
20	620	620	6	320	2.0
50	618	618	3	320	4.5
97.5	595	—	—	320	8.5
99.0	325	—	—	320	6.0

Aus beistehendem Diagramm sieht man, daß die Mischungslücke im festen Zustande von einem Gehalt von 5 bis zirka 97.5% Blei reicht. In diesem Intervall liegen die Beginnpunkte

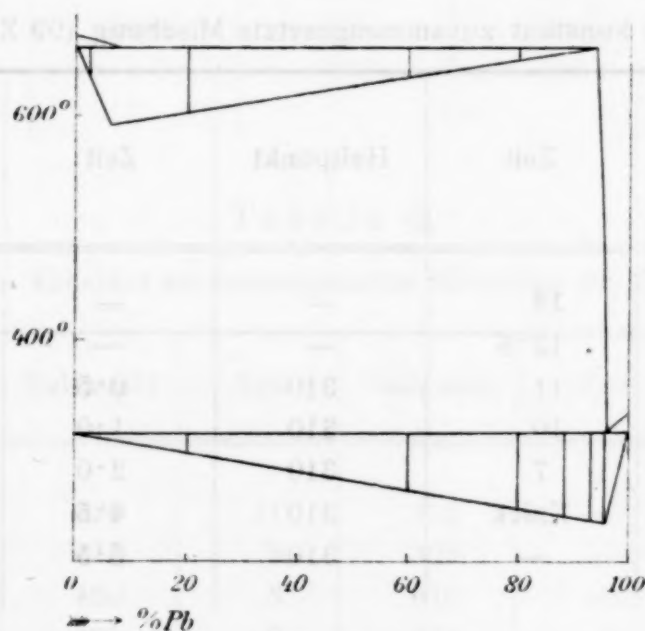


Fig. 5.

der Krystallisation bei konstanter Temperatur. Bei einem Prozentgehalt von 5 Blei ist die Haltzeit der Krystallisation der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  aus der Zinkschicht ein Maximum.

Die Haltzeit der eutektischen Krystallisation liegt bei  $320^\circ$ , also etwa  $9^\circ$  tiefer, als reinem Blei entspricht. Der eutektische Punkt liegt etwa bei  $98.5\%$  Blei, da für diese Bleikonzentration die eutektischen Haltzeiten gegen ein Maximum konvergieren. Das ternäre System  $\text{Zn}-\text{Pb}-\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  gehört dem Typus *B* nach Schreinemakers an: Isomorphie eines der drei binären Systeme mit Mischungslücke in festem Zustand mit Umwandlungsprodukt.

Da die beiden anderen binären Systeme  $\text{Zn}$  und  $\text{Pb}$  sowie  $\text{Pb}-\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  Mischlücken in flüssigem Zustande aufweisen, werden wir auch im genannten ternären System diese Mischungslücke beobachten können.

Die Versuche, die mit den pseudobinären<sup>1</sup> Systemen:

(99  $\text{Zn} + 1 \text{ Ag}$ ) +  $\text{Pb}$   
 (98 » + 2 » ) + »  
 (96 » + 4 » ) + »  
 (90 » + 10 » ) + »  
 (82 » + 18 » ) + »  
 (70 » + 30 » ) + »

unternommen wurden, zeigen dieses Verhalten deutlich.

Tabelle 3.

System  $\text{Pb} +$  konstant zusammengesetzte Mischung (99  $\text{Zn} + 1 \text{ Ag}$ ).

Beginn der Krystallisation, zugleich Haltzeit	Zeit	Haltpunkt	Zeit	% Pb
420	13	—	—	1
420	12.5	—	—	2
420	11	310	0.5	5
420	10	310	1.0	20
420	7	310	2.0	50
420	Knick	310	4.5	97.5
325	—	310	5.5	99.25

<sup>1</sup> Systeme aus drei Komponenten, von denen zwei in einem konstanten Verhältnis stehen, so daß wir das System aus wechselnden Mengen der dritten Komponente einerseits, der konstant zusammengesetzten Mischung andererseits bestehend denken können, wollen wir ad hoc als »pseudobinäre« Systeme bezeichnen.



Tabelle 4.

System Pb + konstant zusammengesetzte Mischung (98 Zn + 2 Ag).

Krystallisations- intervall	Zeit	Haltpunkt	Zeit	% Pb
425—420	13	—	—	1
425—420	12	310	—	2
425—420	12	310	—	5
425—420	10	310	—	20
425—420	30	310	5	80
425—420	Knick	305	6	98·5

Tabelle 5.

System Pb + konstant zusammengesetzte Mischung (96·5 Zn + 3·5 Ag).

Krystallisations- intervall	Zeit	Haltpunkt	Zeit	% Pb
430—415	13	310	—	1
430—415	12	305	—	2
430—415	10·5	310	—	20
430—415	7	310	2·5	50
430—415	Knick	310	6·0	95
430—415	„	310	6·5	97·5

Tabelle 6.

System Pb + konstant zusammengesetzte Mischung (90 Zn + 10 Ag).

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	Haltpunkt	Zeit	% Pb
490	420	11	305	—	1
490	415	9	305	—	2
490	420	8	310	—	5
490	420	9	310	1	20
490	420	2	310	5	80
n. b.	n. b.	n. b.	310	7	98·25
325	—	—	310	6·5	99·0

Tabelle 7.

System Pb + konstant zusammengesetzte Mischung (83 Zn + 17 Ag).

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	Haltpunkt	Zeit	% Pb
555	—	—	—	—	1
550	425	—	305	Knick	2
545	420	1·0	310	0·5	5
545	420	0·5	310	1·5	20
545	425	Knick	310	4·5	50
545	—	—	310	9	95·0
500	405	—	315	9·5	97·5

Tabelle 8.

System Pb + konstant zusammengesetzte Mischung (70 Zn + 30 Ag).

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	% Pb
610	—	—	1
610	—	—	2
600	315	—	5
600	315	1	20
600	315	4	80
—	315	6	98·5
—	315	6	99·25

Nach Petrenko reicht die Mischungslücke im festen Zustande im System Zn—Ag<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> von einem Gehalt von 18 bis 10 % Ag. Dieselbe blieb auch im ternären System bestehen, was wir aus dem Vorhandensein von Haltpunkten sehen, die wir bei allen ternären Mischungen, in denen das Verhältnis:

$$\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} \text{ zwischen } \frac{17}{83} \text{ bis } \frac{10}{90}$$

liegt, d. i. im besonderen bei Tabelle 6 und Tabelle 7.

Die Temperatur des Haltpunktes ist bei ternären Mischungen infolge des Bleigehaltes deprimiert gegenüber dem Haltpunkt im binären System  $\text{Zn}-\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ . Sie entspricht im Intervall der Unmischbarkeit im flüssigen Zustand der Temperatur von zirka  $420^\circ$ . Diese Temperatur entspricht der Umwandlungstemperatur der beiden Mischkrystallarten innerhalb des Intervalles der Unmischbarkeit im flüssigen Zustand. Schmelzen des Verhältnisses  $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}}$  von  $\frac{1}{99}$  und  $\frac{2}{98}$  scheiden primär die Zn-reichen, Schmelzen des Verhältnisses  $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}}$  von  $\frac{10}{90}$ ,  $\frac{17}{83}$  und  $\frac{30}{70}$  scheiden primär  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ -reiche Mischkrystalle aus.

Schmelzen, in denen das Verhältnis  $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} = \frac{3.5}{96.5}$  ist, dürften ungefähr dem Gleichgewicht der beiden Mischkrystallarten entsprechen, indem durch Bleizusatz die Konzentration des Umwandlungspunktes nicht wesentlich geändert wird. Dieser Umstand sowie die Tatsache, daß bei Schmelzen gleichen Ag—Zn-Verhältnisses und wechselnden Bleigehaltes sich die Temperatur des Krystallisationsbeginnes nur unwesentlich verschiebt, lassen die auch mit den sonstigen Erfahrungen übereinstimmende Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß schon im flüssigen Zustand praktisch die Hauptmenge des Silbers in die Zinkschicht geht.

Was nun die eutektische Krystallisation anlangt, so muß die ternäre eutektische Kurve die beiden Eutektika zwischen Pb und Zn bei  $310^\circ$  und zwischen Pb und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  bei  $320^\circ$  nach dem bei Besprechung des Falles A, beziehungsweise B von Schreinemakers Gesagten verbinden. Bei dem geringen Temperaturunterschiede ist schwer zu entscheiden, ob die eutektische Kurve vom Eutektikum zwischen Pb und Zn stetig ansteigt oder, wie die Versuche andeuten, durch ein Minimum geht. Der geringe Temperaturunterschied zwischen beiden Eutektika erklärt aber auch, weshalb wir scheinbar eutektische Haltpunkte statt der theoretisch geforderten eutektischen Krystallisationsintervalle beobachten.



Das untersuchte ternäre System ist durch das Dreieck  $PbEZn$  darstellbar, indem wir nachstehende Existenzfelder (Fig. 6) festlegen können:

- I. Feld  $ZnHFU$ . Primäre Krystallisation der zinkreichen Mischkrystalle aus homogener zinkreicher Phase.
- II. Feld  $FUEE_1$ . Primäre Krystallisation der  $Ag_2Zn_5$ -reichen Mischkrystalle aus homogener zinkreicher Phase.
- III. Feld  $HURU_1$ . Primäre Krystallisation der zinkreichen Mischkrystalle aus der zinkreichen Schicht des zweiphasigen Systems.
- IV. Feld  $UU_1R_1E_1$ . Primäre Krystallisation der  $Ag_2Zn_5$ -reichen Mischkrystalle aus der zinkreichen Schicht des zweiphasigen Systems.
- V. Feld  $RU_1N_1N$ . Primäre Krystallisation der zinkreichen Mischkrystalle aus homogener bleireicher Phase.
- VI. Feld  $N_1U_1R_1N_2$ . Primäre Krystallisation der  $Ag_2Zn_5$ -reichen Mischkrystalle aus homogener bleireicher Phase.
- VII. Feld  $PbNN_1N_2$ . Primäre Krystallisation von Blei.

Wir sehen, daß das Bleifeld ein minimales ist. Die Fläche der Unmischbarkeit im flüssigen Zustand  $HE_1R_1R$  ist sehr groß. Die gestrichelten Linien in Fig. 6 stellen schematisch die Krystallisationsbahnen dar. Die Fig. oben stellt das Konzentrationsgebiet der bleireichsten Mischungen im vergrößerten, 20fachen Maßstabe dar.

Betrachten wir die Durchschnitte von Reguli dieses ternären Systems: (Tafel.)

- a) Eine Schmelze von 5% Pb und 95% (2 Ag + 98 Zn)-Mischung. Wir sehen deutlich die obere, große Schicht der ZnAg-Krystalle und eine untere Pb-Schicht, die im Verhältnis zur ZnAg-Schicht im Hinblick auf den geringen Pb-Gehalt der Gesamtschmelze klein ist.
- b) In einer Mischung von 99% Pb und 1% (1 Ag + 99 Zn) sieht man deutlich, daß die AgZn-Krystalle infolge ihres geringen spezifischen Gewichtes nach oben gestiegen sind und außerdem, zwischen den Blei-krystallen verteilt, noch helle AgZn-Krystalle, wie sie dem Eutektikum entsprechen.

## 2. Das ternäre System $Ag_2 - Zn_5 - PbAg_2Zn_3$ .

Auf der Zinksilberseite ist dieses System begrenzt durch Konzentrationen von 40% Ag und 60% Zn einerseits, 52.4% Ag und 47.6% Zn andererseits, denn diese beiden Konzentrationen entsprechen den Verbindungen  $Ag_2Zn_5$ , beziehungsweise  $Ag_2Zn_3$ .

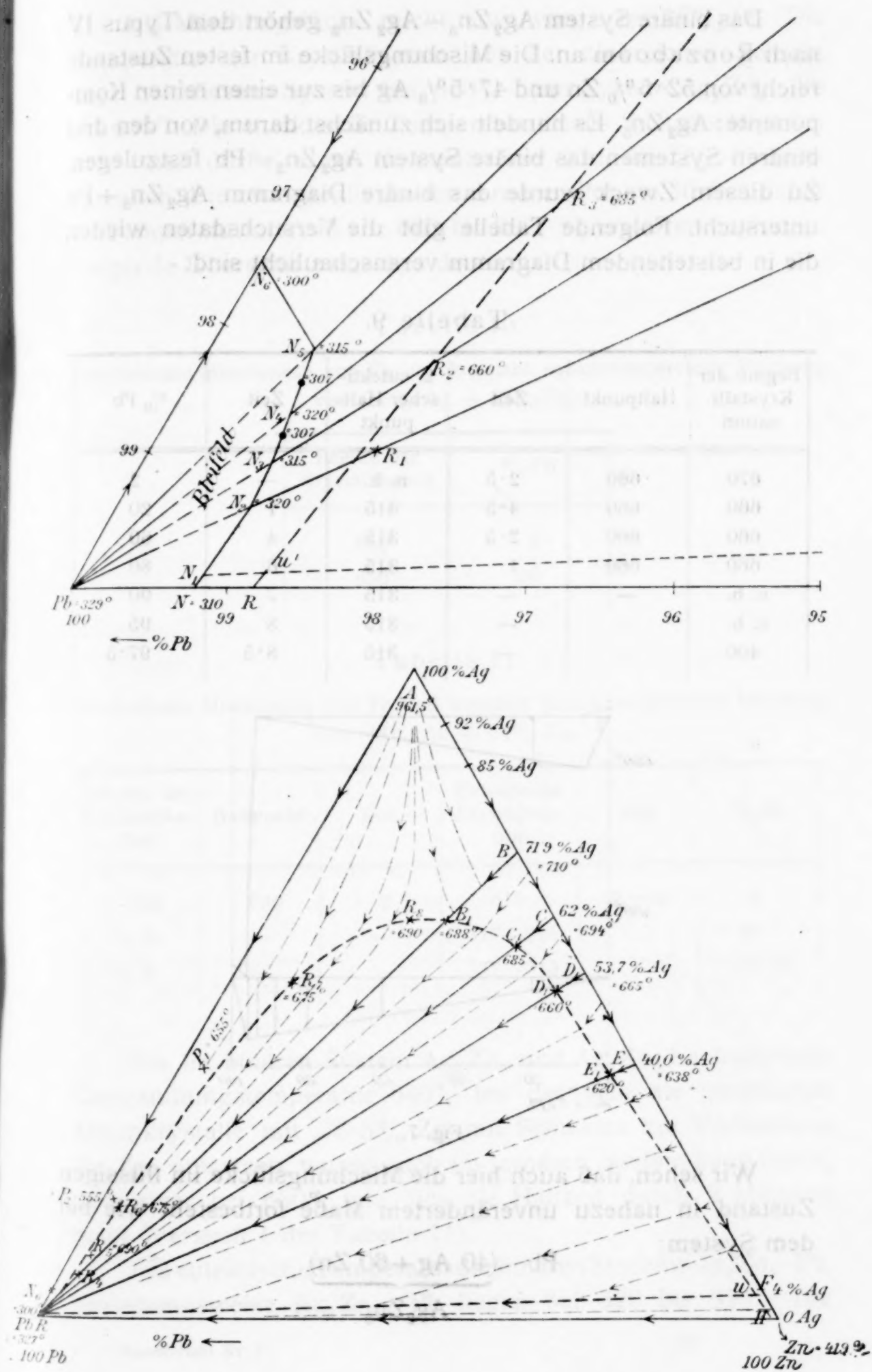


Fig. 6.

Das binäre System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5 - \text{Ag}_2\text{Zn}_3$  gehört dem Typus IV nach Roozeboom an. Die Mischungslücke im festen Zustande reicht von 52·5% Zn und 47·5% Ag bis zur einen reinen Komponente:  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ . Es handelt sich zunächst darum, von den drei binären Systemen das binäre System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3 - \text{Pb}$  festzulegen. Zu diesem Zweck wurde das binäre Diagramm  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3 + \text{Pb}$  untersucht. Folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder, die in beistehendem Diagramm veranschaulicht sind:

Tabelle 9.

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	2. eutektischer Haltpunkt	Zeit	% Pb
670	660	2·5	n. b.	—	2
660	660	4·5	315	1	20
660	660	2·5	315	4	60
660	660	1	315	6	80
n. b.	—	—	315	7	90
n. b.	—	—	315	8	95
400	—	—	315	8·5	97·5

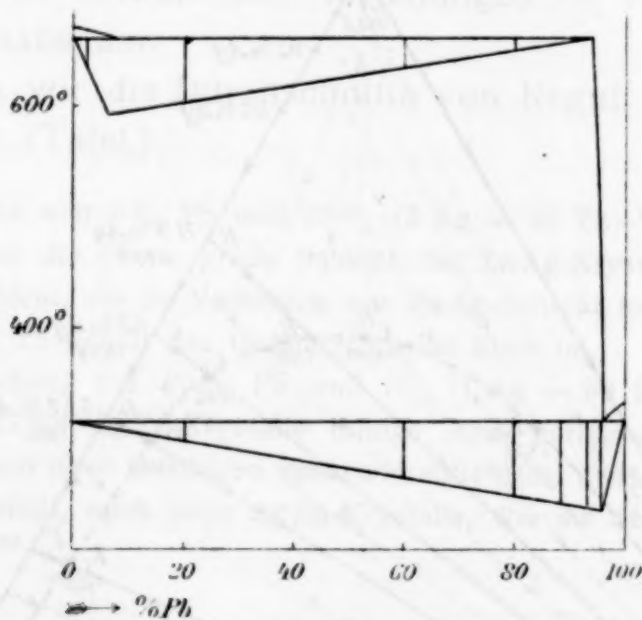
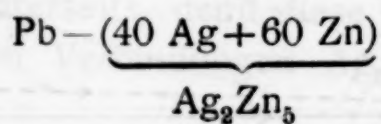


Fig. 7.

Wir sehen, daß auch hier die Mischungslücke im flüssigen Zustand in nahezu unverändertem Maße fortbesteht wie bei dem System:





Die Mischungslücke reicht etwa von 6 bis 97% Pb. Die Temperatur der Krystallisation aus der zinkreichen Schicht liegt bei diesem System bei 660°, beim System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ —Pb bei 600°. Die eutektische Temperatur dieses Systems liegt bei 315° und dürfte einer Konzentration von 98·2% Pb entsprechen. Die zwischenliegenden ternären Punkte dürften daher im Temperaturintervall von 600 bis 660° zu erstarren beginnen. Folgende Übersicht zeigt dies deutlich:

Tabelle 10.

Pseudobinäre Mischungen von Pb und konstant zusammengesetzter Mischung von (48% Ag + 52% Zn).

Beginn der Krystallisation	% Pb
650	5
650	20

Tabelle 11.

Pseudobinäre Mischungen von Pb und konstant zusammengesetzter Mischung von (46% Ag + 54% Zn).

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	Eutektische Krystallisation	Zeit	% Pb
645	630	2	315	Knick	2
n. b.	—	—	317—315	7	80
n. b.	—	—	317—315	7	99·25

Die im binären System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  beobachtbare Umwandlungstemperatur 640°, bei der sich die gesättigten Mischkrystalle mit 52·5% Zn mit Schmelze zur Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  umsetzen, wurde auch im ternären System beobachtet, und zwar bei 630°, wie dies die Haltzeit durch 2 Minuten zeigt (Versuch 1 der Tabelle 11).

Die eutektische Temperatur der binären Systeme  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ —Pb, beziehungsweise  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ —Pb liegen bei 320 bis 315°. Die

Kurve der ternären eutektischen Krystallisation wird also, vom eutektischen Punkt des binären Systems  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ —Pb ausgehend, sinkende Temperatur gegen den eutektischen Punkt des binären Systems  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ —Pb aufweisen. In der Tat beobachten wir auch Beginn der Bleikrystallisation im Intervall 320 bis 315°.

In unserem Gesamtdiagramm haben wir nachstehende Felder zu unterscheiden:

- I. Feld  $D D_1 E E$ . Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  aus homogener, Zn-reicher Phase.
- II. Feld  $D_1 E_1 R_1 R_2$ . Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  aus der Zn-Schicht des zweiphasigen Systems.
- III. Feld  $R_1 R_2 N_3 N_2$ . Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  aus homogener, Pb-reicher Phase.
- IV. Feld  $\text{Pb } N_2 N_3$ . Primäre Krystallisation von Pb aus homogener Phase.

Die Grenzen der Mischlücken im festen Zustande wurden in diesem Teilsystem nicht näher untersucht.

Betrachten wir Schliffe der Schmelzen dieses Konzentrationsintervalles. Dieselben illustrieren besonders interessant die hier obwaltenden Verhältnisse (cf. Tafeln).

Schliff *c*, eine Legierung von 95% (40 Ag + 60 Zn) + 5% Pb — also dem binären System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  + Pb angehörig — zeigt deutlich zwei Schichten: die in großer Menge vorhandene Zinkschicht und unten eine kleine Bleischicht. Zu beobachten ist die an Nickel erinnernde Farbe der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ . Die Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  hingegen zeigt ein eigentümliches Verhalten. Kurz nach dem Schleifen nimmt sie eine Rosafärbung (Anlauffarbe) an, die sie in die Mischkrystalle sowohl mit Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  als mit den später zu besprechenden Mischkrystallen der silberreichen Verbindung Ag Zn mitnimmt. *d, e, f* stellen Schliffe dar von Mischungen, die dem pseudobinären System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  bei wechselndem Pb-Zusatz entsprechen:

Schliff <i>d</i> entsprechend	$\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} = 52.4$	und 80% Pb
» <i>e</i> »	$= 47.6$	» 95% »
» <i>f</i> »	$= 47.6$	» 60% »

Sehr interessant ist der Schliff *g* einer Mischung von 80% einer Mischung von (46% Ag + 54% Zn) mit 20% Pb. Bei einer solchen Mischung besteht die obere Zinksilberschicht

aus zwei verschiedenen Krystallarten, den Mischkrystallen der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  und reiner Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ . Da erstere Krystalle sich durch Rosafärbung auszeichnen, letztere aber an Nickel erinnern, kann man den Farbenunterschied deutlich sehen; die obere Zinksilberschicht zeigt deutlich zwei übereinander gelegene Schichten, die rosa- und nickelfarbene Schicht, erstere den Mischkrystallen, letztere der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  entsprechend. Ganz unten befindet sich eine Bleischicht, die mit rosafarbenen Krystallen durchsetzt ist.

### 3. Das ternäre System $\text{Ag}_2\text{Zn}_3 - \text{AgZn} - \text{Pb}$ .

Zur Festlegung des binären Systems  $\text{AgZn} - \text{Pb}$  wurden die Gleichgewichte fest-flüssig von wechselnden Mischungen von Pb einerseits, einer  $\text{AgZn}$ -Mischung von konstantem Gehalt ( $\text{Ag} = 62.3\%$   $\text{Zn} = 37.7\%$ ) andererseits aufgenommen. Beistehende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder:

Tabelle 12.

Binäre Mischung von Pb + Mischung ( $62.3\%$  Ag +  $37.7\%$  Zn).

Beginn der Krystallisation	Haltzeit	2. eutektische Krystallisation	Haltzeit	% Pb
Beginn bei $695^\circ$ , dann Haltpunkt bei				
683	2	—	—	5
685	5	320	1	20
685	2.5	315	3.5	60
690	2	n. b.	n. b.	70
n. b.	n. b.	320	6	80
n. b.	n. b.	320	7	90
680	Knick	320	8	95
325	—	320	4	99

Das Intervall der Mischbarkeit der Blei- und der Zinksilberschicht reicht in diesem Falle von einem Gehalt von etwa 8 bis  $95\%$  Pb.



Die konstante Temperatur, bei der sich aus der Zinksilberschicht Krystalle der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  ausscheiden, liegt bei  $685^\circ$ . Der eutektische Punkt des Systems liegt bei  $320^\circ$  und bei einem Gehalt von zirka 98% Pb. Da eines der binären Systeme  $\text{AgZn}$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  dem Typus I Roozeboom entspricht, so gelten für dieses ternäre System die für Typus A nach Schreinemakers gegebenen Überlegungen, nur daß eben im Intervall der Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand trotz steigendem Bleizusatz die primären Erstarrungspunkte bei konstanter Temperatur liegen.

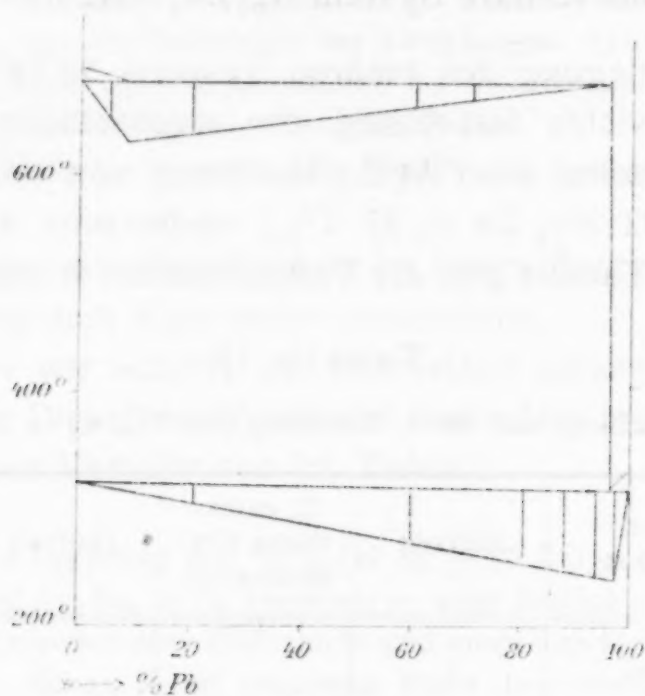


Fig. 8.

Im ternären System  $\text{AgZn}-\text{Ag}_2\text{Zn}_3-\text{Pb}$  werden die ternären Mischungen, sofern sie im Intervall der Unmischbarkeit im flüssigen Zustand liegen, zwischen einer Temperatur von  $685$  bis  $660^\circ$  zu krystallisieren beginnen, den beiden Temperaturen, die in den beiden binären Grenzsysteimen für die Ausscheidung von  $\text{AgZn}$ -, beziehungsweise  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ -Krystallen aus der Zinkschicht beobachtet wurden. Die mit Mischungen von Blei und einer konstant zusammengesetzten Zink-Silbermischung von (58%  $\text{Ag}+42\%$   $\text{Zn}$ ) unternommenen Versuche bestätigten diese Annahme.

Die Krystallisation begann bei  $670^\circ$ , wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 13.

Beginn der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	Haltzeit	% Pb
670	310	1	20 <sup>1</sup>
670	{ 310 Sinken gegen 300		40
n. b.	305	5	60
670	310	7	80
n. b.	310—300	9	95
n. b.	310	7	98·75

Die eutektischen Haltpunkte liegen hier bei 310 bis 305°. Die ternäre eutektische Kurve, welche die binären Haltpunkte des Systems  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ —Pb (315°) und des Systems  $\text{AgZn}$ —Pb (320°) verbindet, zeigt also einen Minimumspunkt von 305°. In unserem Gesamtdiagramm haben wir nachstehende Existenzfelder abzugrenzen:

- I. Feld  $CC_1DD_1$ . Primäre Krystallisation von Mischkrystallen  $\text{AgZn}$ — $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  aus homogener, zinkreicher Phase.
- II. Feld  $C_1D_1R_3R_2$ . Primäre Krystallisation von Mischkrystallen  $\text{AgZn}$ — $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  aus der zinkreichen Phase des zweibasischen Systems.
- III. Feld  $R_3R_2N_3N_4$ . Primäre Krystallisation von Mischkrystallen  $\text{AgZn}$ — $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  aus homogener, bleireicher Phase.
- IV. Feld  $\text{Pb}N_3N_4$ . Primäre Krystallisation von Blei.

Zu bemerken wäre noch, daß wir hier bei gegen tiefere Temperatur fortgesetzter Beobachtung der Zeitabkühlungskurve bei 225° einen Haltpunkt beobachteten, welcher der von Petrenko beobachteten polymorphen Umwandlung von  $\text{ZnAg}$  in  $\alpha$ - $\text{ZnAg}$ , beziehungsweise den entsprechenden Mischkrystallen entspricht. Wir haben diese Umsetzung im ternären System im besonderen nicht weiter verfolgt, da ja die dritte Komponente (Blei) — weil selbe mit den anderen beiden Stoffen keine Mischkrystalle liefert — die diesbezüglichen Verhältnisse nicht beeinflussen kann. Auch in diesem Intervall

<sup>1</sup> Hier auch ein Haltpunkt bei 225° durch 4 Minuten.

zeigen die Schliffe deutlich zwei Schichten, die Zink- und die Bleischicht.

Schliff *h*, eine Mischung aus 20% (62·3% Ag + 37·7% Zn) + 80% Pb zeigt oben die Schicht, in der die Zink-Silberverbindung Ag<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub> auskristallisiert ist, unten die Bleischicht. Der Farbton der Verbindung ist gelbstichig. In den Mischkrystallen mit der Verbindung Ag<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> tritt deren früher erwähnter Rosaton hervor.

Schliff *i* zeigt eine Schmelze ohne Blei der Zusammensetzung 58% Ag und 42% Zn, in der Mischkrystalle oben erwähnter Art vorliegen. Sie zeigen deutlich den Rosaton der Verbindung Ag<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>. Dieselben Krystalle erscheinen in ternären Mischungen beim selben Zn Ag-Verhältnis bei Bleizusatz als obere Schicht, wie der Schliff *k* es zeigt.

#### 4. Das ternäre System Ag<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub> — Ag Zn — Pb.

Zur Festlegung des dritten binären Systems Ag<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub> — Pb wurde analog wie in den früheren Fällen das Gleichgewichtsdiagramm eines Systems von Blei einerseits, einer konstant zusammengesetzten Mischung von 71·9% Ag und 28·1% Zn andererseits (diese Zusammensetzung entspricht der Verbindung Ag<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>) aufgenommen. Nachstehende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder, die in folgendem Diagramm veranschaulicht sind:

Tabelle 14.

Beginn der Krystallisation	Haltzeit	Eutektische Krystallisation	Haltzeit	% Pb
700	2	315	1	5
dann Haltpunkt bei				
690	6—7	315	1·5	20
685	4	n. b.	n. b.	40
685	3	n. b.	n. b.	60
690	1	n. b.	n. b.	80
n. b.	n. b.	315	7	90
470	Knick	315	8	95
320	n. b.	315	9	97·5
n. b.	n. b.	315	6	98



Wie man sieht, reicht die Mischungslücke im flüssigen Zustande von zirka 16 bis 90% Pb. Die Krystallisation aus der Zinkschicht erfolgt bei konstanter Temperatur von 690°. Die eutektischen Haltzeiten sind bei 97·5 ein Maximum; es liegt bei dieser Zusammensetzung und einer Temperatur von 315° der eutektische Punkt dieses Systems.

Das binäre System Zn Ag—Ag<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub> gehört dem Typus I nach Roozeboom an, das ternäre System daher dem Typus A nach Schreinemakers. Da die Krystallisation aus der Zinkschicht des zweiten binären Systems Ag Zn—Pb bei 685°

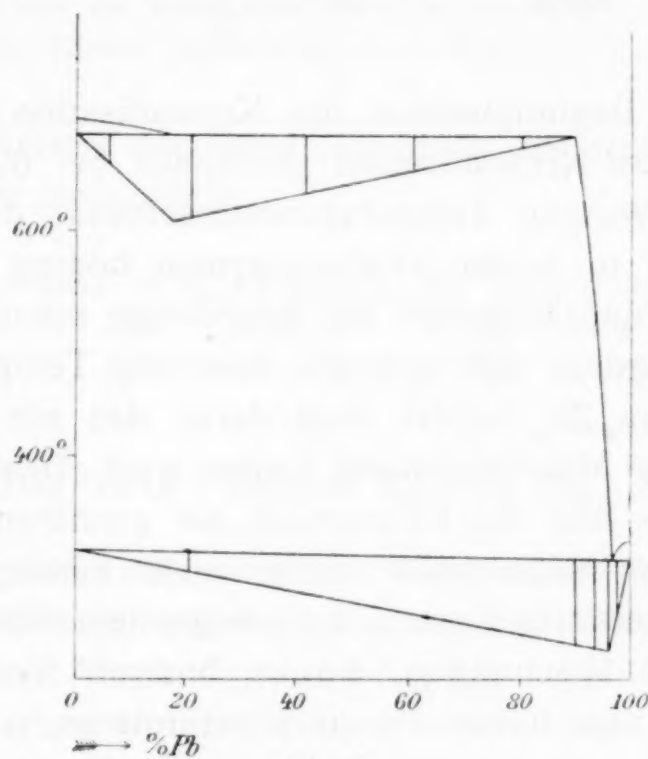


Fig. 9.

liegt, so dürften zwischenliegende ternäre Mischungen auch im zwischenliegenden Temperaturintervall von 685 bis 690° erstarren. Die ternäre eutektische Kurve beginnt bei zirka 98% Pb und 2% Zn—Ag und einer Temperatur von 320° und endet beim eutektischen Punkt der Zusammensetzung von 97·5% Pb und 2·5% Ag<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub> und einer Temperatur von 315°. Wir werden daher eutektische Krystallisation bei zwischenliegenden Konzentrationen, d. i. im Intervall von 98 bis 97·5% Pb beobachten müssen. Folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder, die mit einem pseudobinären System von Pb einerseits, einer konstant zusammengesetzten Mischung von 67% Ag und 33% Zn andererseits erhalten wurden.

Tabelle 15.

Beginn der Krystallisation	Haltzeit	2. eutektische Krystallisation	Haltzeit	% Pb
695	—	305	1	20
690	4	n. b.	n. b.	40
690	3	—	—	50
690	1	—	—	80
405	Knick	315—305	9	95
325	Knick	310	5	98·75

Aus den Beginnspunkten der Krystallisation sieht man, daß die primäre Krystallisation gleichfalls bei  $690^{\circ}$  beginnt. Infolge des geringen Temperaturunterschiedes der primären Krystallisation in beiden Grenzsysteinen kommt es hier im Intervall der Unmischbarkeit zur Ausbildung scheinbarer Haltpunkte. Der Grund, daß sich die konstante Temperatur mehr dem System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  nähert, liegt darin, daß mit steigendem Silbergehalt die Mischungslücke kleiner wird. Demgemäß wird durch gelöstes Blei die Temperatur der primären Erstarrung mit steigendem Silbergehalt immer mehr herabgedrückt, so daß sich im ternären System mit steigendem Silbergehalt die silberreicheren Mischungen, die im binären System höhere Erstarrungspunkte haben als die silberärmeren, von gewissem Bleigehalt an umgekehrt verhalten, d. h. die Erstarrungspunkte der silberreichen Mischungen werden infolge größeren Bleigehaltes in der homogenen flüssigen Zinkschicht stärker deprimiert als die silberärmeren. So kommt es etwa in diesem Konzentrationsintervall von Ag—Zn zur Ausbildung eines Temperaturmaximums für die primäre Krystallisation aus der zinkreichen Schicht, welches bei zirka  $690^{\circ}$  liegt.

Wir werden im folgenden sehen, daß bei weiterem Silberzusatz die Temperatur der Krystallisation im zweiphasigen System aus der Zinkschicht aus erwähntem Grunde weiterhin sinkt, trotzdem im binären System Ag Zn die silberreicheren Krystalle mit steigendem Silbergehalt immer höhere Erstarrungspunkte haben.

Was die eutektische Krystallisation im ternären System anlangt, so haben wir es hier wieder mit einem Temperaturminimum zu tun, das bei 310 bis 305° liegt.

In unserem Gesamtdiagramm haben wir wieder vier Felder zu unterscheiden:

- I. Feld  $C C_1 B B_1$ . Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von  $Ag_3 Zn_2$  und  $Ag Zn$  aus der homogenen zinkreichen Schicht.
- II. Feld  $B_1 C_1 R_4 R_3$ . Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von  $Ag_3 Zn_2$  und  $Ag Zn$  aus der zinkreichen Schicht des zweiphasigen Systems.
- III. Feld  $R_4 R_3 N_4 N_5$ . Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von  $Ag_3 Zn_2$  und  $Ag Zn$  aus der homogenen bleireichen Schicht.
- IV. Feld  $Pb N_4 N_5$ . Primäre Krystallisation von Blei.

Das Auftreten der zwei Schichten in diesem ternären System zeigen die Schliffe:

<i>l</i>	entsprechend	(72 % Ag + 28 % Zn)	40 % + 60 %	Pb
<i>m</i>	»	(67 » + 33 »	50 + 50	»
<i>n</i>	»	(67 » + 33 »	30 + 70	»

### 5. Das ternäre System $Ag - Ag_3 Zn_2 - Pb$ .

Alle drei binären Systeme sind hier bekannt:  $Ag - Pb$  nach Untersuchungen von Petrenko, l. c.,  $Ag_3 Zn_2 - Pb$  nach unseren Untersuchungen, Abschnitt 4, und  $Ag_3 Zn_2 - Ag$  als Teilsystem der Petrenko'schen Untersuchungen über binäre Silber-Zinklegierungen.

In diesem letztgenannten binären System, das dem Typus IV nach Roozeboom angehört, liegt eine Mischungslücke vor, die von 78.5 %  $Ag$  bis zur reinen Verbindung  $Ag_3 Zn_2$ , d. i. bis 71.9 %  $Ag$  reicht. Demgemäß beobachten wir bei binären Schmelzen dieses Konzentrationsintervalles einen Umwandlungspunkt bei der Erstarrungstemperatur der Verbindung  $Ag_3 Zn_2$ , d. i. bei 710°. In dem ternären System werden wir für eine Schmelze, in der das Verhältnis  $\frac{Ag}{Zn}$  zwischen  $\frac{78.5}{21.5}$  und  $\frac{71.9}{28.1}$  liegt, also etwa bei einer solchen, bei der  $\frac{Ag}{Zn} = \frac{77}{23}$  ist, bei solchen Konzentrationen (d. i. bei solchen Bleigehalten),



bei denen zwei flüssige Schichten im ternären System vorliegen, gleichfalls Haltpunkte beobachten, da drei Stoffe in zwei festen und zwei flüssigen Phasen neben der gasförmigen vorliegen. Beifolgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder, die mit wechselnden Mengen einer konstant zusammengesetzten Mischung von 77% Ag und 23% Zn einerseits, Blei andererseits angestellt wurden.

Tabelle 16.

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	Eutektische Krystallisation	Zeit	% Pb
—	690	2·5	—	—	10
700	—	5	300	2	20
—	690	4	305—300	2·5	40
—	690	3	295	5	60
375	—	Knick	305	7	95
315	—	„	300	4	98·75

Man sieht, daß der Umwandlungspunkt bei 690° zu beobachten ist. Mit steigendem Bleigehalt nimmt die ihm ent-

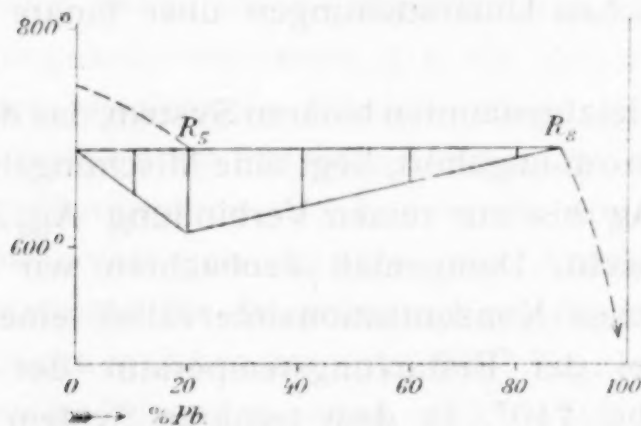


Fig. 10.

sprechende Haltzeit zuerst zu, erreicht ein Maximum bei einem Gehalt von zirka 20% Pb und konvergiert bei zirka 87% Pb gegen Null, wie aus beistehender Fig. 10 ersichtlich.

Aus diesem Maximum und Nullwert der Haltzeiten läßt sich für die ternäre Mischung, in der das Verhältnis  $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} = \frac{77}{23}$  ist, das Intervall der Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand schätzen (Punkt  $R_5$  und  $R_8$  in Fig. 6). Die Beginnpunkte der Krystallisation ließen sich schwer feststellen, da bei zu rascher Wärmeabgabe die Zeitabkühlungskurven zu stark abfallen. Nur bei einer Mischung von 20% Blei hat sich der Beginn der Krystallisation bei 700° beobachten lassen.

Behufs genauer Festlegung der Krystallisationsfläche dieses letzten ternären Teilsystems haben wir noch Mischungen von wechselndem Gehalt einer Ag—Zn-Verbindung des Verhältnisses  $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} = \frac{85}{15}$  untersucht. Folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder:

Tabelle 17.

Beginn der Krystallisation	Haltzeit	2. eutektische Krystallisation	Zeit	% Pb
775 (dann Haltpunkt bei)				
680	1	300	2·5	20
675	5	—	—	40
675	2	—	—	60
675	2	295	4	60
670	Knick	300	7	80
490	»	300	8	90
365	»	300	9	95
300	»	300	10	97·5
310	»	300	3·5	98·75

Die Abhängigkeit der primären Erstarrungstemperatur von dem Bleigehalt der ternären Legierung veranschaulicht folgendes Diagramm Fig. 11.

Man sieht, daß der Erstarrungspunkt einer Mischung von 85% Ag + 15% Zn, der nach Petrenko bei etwa 825° liegt,

durch Blei anfangs stark herabgedrückt wird. Auffallenderweise bleibt die Temperatur der primären Erstarrung in Konzentrationen von 40 bis 80% Pb konstant bei 675° und man beobachtet bei dieser Temperatur scheinbare Haltpunkte, die bei einem Bleigehalt von 40% ein Maximum aufweisen. Wir sind geneigt, diese Tatsache auf die Anwesenheit zweier flüssiger Schichten im Konzentrationsintervall von 40 bis 80% Blei zurückzuführen, wenngleich theoretisch ein solches Verhalten bei Anwesenheit von nur einer Krystallart nicht von



Fig. 11.

vornherein zu erwarten gewesen wäre. Es dürfte vermutlich die Konzentration in der zinkreichen Phase während der Krystallisation der Mischkrystalle sich nur wenig ändern, so daß hierdurch scheinbare Haltpunkte konstanter Temperatur beobachtbar sind. Von einem Gehalt von 80% Blei sinkt die Erstarrungstemperatur, so daß nun Krystallisation aus der homogenen bleireichen Phase erfolgt.

Die Grenzpunkte des Intervalles der Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustande dieses Systems mit 85% Ag sind in Fig. 11 mit  $R_6$ , beziehungsweise  $R_7$  eingezeichnet.



Die ternäre eutektische Kurve dieses Systems verläuft von dem binären eutektischen Punkt des Systems  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2\text{—Pb}$  (bei einem Gehalt von 97·5% Pb und 315° liegend) zu dem des Systems  $\text{AgPb}$  (bei 97·5% Pb und 300°).

Bei dem geringen Temperaturunterschied der beiden binären eutektischen Punkte beobachten wir auch bei den meisten ternären Legierungen dieses Systems wie bei den früheren scheinbar eutektische Haltpunkte konstanter Temperatur.

Während wir vom System  $\text{Zn—Pb}$  bis zum System  $\text{AgZn—Pb}$  mit steigendem Silbergehalt steigende, vom binären System  $\text{Ag—Zn}$  bis zum binären System  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2\text{—Pb}$  nahezu konstante Temperaturen für die primäre Krystallisation aus der Zinkschicht beobachteten, fällt nun vom System  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2\text{—Pb}$  gegen das System  $\text{Ag—Pb}$  die Temperatur der primären Krystallisation aus der Zinkschicht mit steigendem Silbergehalt stetig ab.

Die Gleichgewichtsfläche fest-flüssig setzt sich vom System  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2\text{—Pb}$  stetig zum System  $\text{Ag—Pb}$  fort und weist mit steigendem Silbergehalt bei höheren Bleigehalten sinkende Temperatur, bei geringem Bleigehalt steigende Temperatur auf, wie ein Raummodell es deutlich zeigt und auch aus den in der Horizontalprojektion (Fig. 6) eingezeichneten Temperaturen leicht vorzustellen ist, d. h. der primäre Erstarrungspunkt von Silber in bleireichen Mischungen wird durch Zinkzusatz infolge Bildung von  $\text{AgZn}$ -Mischkrystallen erhöht, und zwar in um so geringerem Maße, je größer die Silberkonzentration ist. Bei höherer Silberkonzentration, d. i. bei geringerem Bleigehalt bis zu reinem Silber, tritt eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Silber durch Bildung von  $\text{ZnAg}$ -Mischkrystallen ein.

Diese Verhältnisse dokumentieren zwei Versuche (Tabelle 18) mit Legierungen mit wechselndem Bleigehalt und konstantem Verhältnis  $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} = \frac{92}{8}$ .

Hier konnten nur die Beginnpunkte der Krystallisation beobachtet werden und keine weiteren Haltpunkte außer in einem Fall ein scheinbarer Haltpunkt während der eutektischen Krystallisation bei 305°.

Tabelle 18.

Beginn der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	Bleigehalt	Punktbezeichnung im Diagramm
655	n. b.	60 %	$P_1$
585	305°	80 %	$P_2$

Die beiden Punkte sind unter Temperaturangabe als  $P_1$  und  $P_2$  in Fig. 6 eingezeichnet. Im ternären System  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ — $\text{Pb}$ — $\text{Ag}$  haben wir nachstehende Existenzfelder abzugrenzen:

- I. Feld  $ABB_1R_8R_7R_6R_5R_4N_5N_6$ , entsprechend primärer Krystallisation von Mischkrystallen von  $\text{Ag}$  und  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  aus homogener Phase.
- II. Feld  $B_1R_8R_7R_6R_5R_4$ , entsprechend primärer Krystallisation von Mischkrystallen von  $\text{Ag}$  und  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  aus der zinkreichen Phase des zweiphasigen Systems.
- III. Feld  $PN_5N_6$ . Primäre Krystallisation von Blei.

Die Grenzen der Mischbarkeit des binären Systems  $\text{Ag}$ — $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  im festen Zustand innerhalb des ternären Systems konnten nicht festgelegt werden.

Daß im ternären System  $\text{Ag}$ — $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ — $\text{Pb}$  innerhalb der angegebenen Konzentrationsintervalle zwei flüssige Schichten vorliegen, zeigen deutlich Schliffe der Reguli der Legierungen  $o$  und  $p$ .

$o$ , bestehend aus 60%  $\text{Pb}$  und 40% einer Mischung von 77%  $\text{Ag}$  und 23%  $\text{Zn}$ , zeigt deutlich zwei Schichten; desgleichen

$p$ , bestehend aus 60%  $\text{Pb}$  und 40% einer Mischung von 85%  $\text{Ag}$  und 15%  $\text{Zn}$ .

Hingegen zeigt der Schliff eines Regulus mit 40%  $\text{Pb}$  und 60% einer Mischung von 92%  $\text{Ag}$  und 8%  $\text{Pb}$  keine Schichtenbildung mehr.

Nach der Darlegung der im ternären Gesamtsystem  $\text{Ag}$ — $\text{Zn}$ — $\text{Pb}$  obwaltenden Verhältnisse wollen wir nun auf die technische Diskussion des Parkesierprozesses übergehen.

### Technische Diskussion.

Das Verfahren des Parkesierens beruht bekanntlich darauf, daß man in silberarmen Bleisorten das Silber dadurch anreichert, daß man zu deren über den Zinkschmelzpunkt

erhitzten Schmelze je nach dem Silbergehalt von 0·14 bis 0·44% Ag im ganzen 1·3 bis 2·3% Zink partienweise zusetzt. Wie eingangs erwähnt, lösen sich Zink und Blei in flüssigem Zustand nur ganz unvollkommen.

Das in geringer Menge vorhandene Silber verteilt sich nun zwischen den beiden Lösungsmitteln Blei und Zink, und zwar derart, daß in flüssigem Zustande praktisch alles Silber im Zink gelöst ist und nur minimale Mengen desselben in das Blei gehen. Beim Abkühlen krystallisieren nun aus der oberen Zink-Silberschicht die früher erwähnten zinkreichen Mischkrystalle von Zn und der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  aus, die dann durch Ausschöpfen als »Reichschaum« gewonnen werden.<sup>1</sup>

Wir wollen die Theorie des Prozesses im folgenden nur unter Annahme von sonst nicht verunreinigtem Werkblei entwickeln.

Für die Theorie des Parkesierprozesses ist nur das silberärmste ternäre Teilsystem, dies ist das System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5 - \text{Zn} - \text{Pb}$ , wie wir es im ersten Abschnitt des experimentellen Teiles besprochen haben, von Bedeutung. Infolge des geringen Silbergehaltes liegt eine im technischen Verfahren verwendete Schmelze in einem Konzentrationsintervall, das ganz nahe der Seite Pb—Zn (Fig. 12), die dem binären System Pb—Zn entspricht, liegt (etwa auf der Geraden  $\text{PbZn}'$ , Fig. 12); die binäre

<sup>1</sup> Es soll bemerkt werden, daß das Werkblei meist Kupfer und Gold und andere Verunreinigungen enthält. Besonders in amerikanischen Erzen ist dies in starkem Maße der Fall. Hier wird das Werkblei vorerst in besonderen Öfen einer Reinigung unterzogen. Sollen Gold und Kupfer, eventuell auch Nickel, getrennt ausgezogen werden, so gibt man vom gesamten Zinkzusatz im Anfang ganz kleine Mengen zu. Es scheidet sich dann der sogenannte Kupferschaum ab. Handelt es sich nur um Gewinnung von Silber, gibt man als erste Portion des Zinkzusatzes gleich zwei Drittel des gesamten Zinkzusatzes, also 0·86% bis 1·54% Zink zu. Eine dergestalt zusammengesetzte Schmelze wird nun bis nahe zum Beginn der Bleikrystallbildung abgekühlt. Die Krystalle der Zink-Silberlegierung — die eventuell auch Kupfer und Gold enthalten — steigen infolge ihres geringen spezifischen Gewichtes in die Höhe und werden nun mit einem eisernen, siebförmigen Löffel abgeschöpft. Hierauf wird der Schmelzkessel wieder angeheizt und die Operation mit einem dritten und vierten, ganz kleinen Zinkzusatz wiederholt. Die Zink-Silberlegierung, der noch viel Blei mechanisch beigemengt ist, heißt schlechtweg »Zinkschaum«, das zurückbleibende Blei »Armblei«.



Tabelle 18.

Beginn der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	Bleigehalt	Punktbezeichnung im Diagramm
655	n. b.	60 %	$P_1$
585	305°	80 %	$P_2$

Die beiden Punkte sind unter Temperaturangabe als  $P_1$  und  $P_2$  in Fig. 6 eingezeichnet. Im ternären System  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ — $\text{Pb}$ — $\text{Ag}$  haben wir nachstehende Existenzfelder abzugrenzen:

- I. Feld  $ABB_1R_8R_7R_6R_5R_4N_5N_6$ , entsprechend primärer Krystallisation von Mischkrystallen von  $\text{Ag}$  und  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  aus homogener Phase.
- II. Feld  $B_1R_8R_7R_6R_5R_4$ , entsprechend primärer Krystallisation von Mischkrystallen von  $\text{Ag}$  und  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  aus der zinkreichen Phase des zweiphasigen Systems.
- III. Feld  $PN_5N_6$ . Primäre Krystallisation von Blei.

Die Grenzen der Mischbarkeit des binären Systems  $\text{Ag}$ — $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  im festen Zustand innerhalb des ternären Systems konnten nicht festgelegt werden.

Daß im ternären System  $\text{Ag}$ — $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ — $\text{Pb}$  innerhalb der angegebenen Konzentrationsintervalle zwei flüssige Schichten vorliegen, zeigen deutlich Schliffe der Reguli der Legierungen  $o$  und  $p$ .

$o$ , bestehend aus 60%  $\text{Pb}$  und 40% einer Mischung von 77%  $\text{Ag}$  und 23%  $\text{Zn}$ , zeigt deutlich zwei Schichten; desgleichen

$p$ , bestehend aus 60%  $\text{Pb}$  und 40% einer Mischung von 85%  $\text{Ag}$  und 15%  $\text{Zn}$ .

Hingegen zeigt der Schliff eines Regulus mit 40%  $\text{Pb}$  und 60% einer Mischung von 92%  $\text{Ag}$  und 8%  $\text{Pb}$  keine Schichtenbildung mehr.

Nach der Darlegung der im ternären Gesamtsystem  $\text{Ag}$ — $\text{Zn}$ — $\text{Pb}$  obwaltenden Verhältnisse wollen wir nun auf die technische Diskussion des Parkesierprozesses übergehen.

### Technische Diskussion.

Das Verfahren des Parkesierens beruht bekanntlich darauf, daß man in silberarmen Bleisorten das Silber dadurch anreichert, daß man zu deren über den Zinkschmelzpunkt

erhitzten Schmelze je nach dem Silbergehalt von 0·14 bis 0·44% Ag im ganzen 1·3 bis 2·3% Zink partienweise zusetzt. Wie eingangs erwähnt, lösen sich Zink und Blei in flüssigem Zustand nur ganz unvollkommen.

Das in geringer Menge vorhandene Silber verteilt sich nun zwischen den beiden Lösungsmitteln Blei und Zink, und zwar derart, daß in flüssigem Zustande praktisch alles Silber im Zink gelöst ist und nur minimale Mengen desselben in das Blei gehen. Beim Abkühlen krystallisieren nun aus der oberen Zink-Silberschicht die früher erwähnten zinkreichen Mischkrystalle von Zn und der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  aus, die dann durch Ausschöpfen als »Reichschaum« gewonnen werden.<sup>1</sup>

Wir wollen die Theorie des Prozesses im folgenden nur unter Annahme von sonst nicht verunreinigtem Werkblei entwickeln.

Für die Theorie des Parkesierprozesses ist nur das silberärmste ternäre Teilsystem, dies ist das System  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5 - \text{Zn} - \text{Pb}$ , wie wir es im ersten Abschnitt des experimentellen Teiles besprochen haben, von Bedeutung. Infolge des geringen Silbergehaltes liegt eine im technischen Verfahren verwendete Schmelze in einem Konzentrationsintervall, das ganz nahe der Seite Pb—Zn (Fig. 12), die dem binären System Pb—Zn entspricht, liegt (etwa auf der Geraden  $\text{PbZn}'$ , Fig. 12); die binäre

<sup>1</sup> Es soll bemerkt werden, daß das Werkblei meist Kupfer und Gold und andere Verunreinigungen enthält. Besonders in amerikanischen Erzen ist dies in starkem Maße der Fall. Hier wird das Werkblei vorerst in besonderen Öfen einer Reinigung unterzogen. Sollen Gold und Kupfer, eventuell auch Nickel, getrennt ausgezogen werden, so gibt man vom gesamten Zinkzusatz im Anfang ganz kleine Mengen zu. Es scheidet sich dann der sogenannte Kupferschaum ab. Handelt es sich nur um Gewinnung von Silber, gibt man als erste Portion des Zinkzusatzes gleich zwei Drittel des gesamten Zinkzusatzes, also 0·86% bis 1·54% Zink zu. Eine dergestalt zusammengesetzte Schmelze wird nun bis nahe zum Beginn der Bleikrystallbildung abgekühlt. Die Krystalle der Zink-Silberlegierung — die eventuell auch Kupfer und Gold enthalten — steigen infolge ihres geringen spezifischen Gewichtes in die Höhe und werden nun mit einem eisernen, siebförmigen Löffel abgeschöpft. Hierauf wird der Schmelzkessel wieder angeheizt und die Operation mit einem dritten und vierten, ganz kleinen Zinkzusatz wiederholt. Die Zink-Silberlegierung, der noch viel Blei mechanisch beigemengt ist, heißt schlechtweg »Zinkschaum«, das zurückbleibende Blei »Armblei«.

eutektische Kurve zwischen Blei und den isomorphen Mischkrystallen  $\text{Zn}-\text{Zn}_5\text{Ag}_2$  verläuft bei einem Silbergehalt von zirka 1‰ etwa bei einer Konzentration von 99·2‰ Blei. Der Zinkzusatz beim technischen Verfahren ist stets so bemessen (0·8 bis 1·5‰), daß wir uns außer dem Bleifeld befinden. Es krystallisieren also primär  $\text{Zn}-\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ -Mischkrystalle aus. Durch Ausscheidung dieser Krystalle gelangt man nach einiger

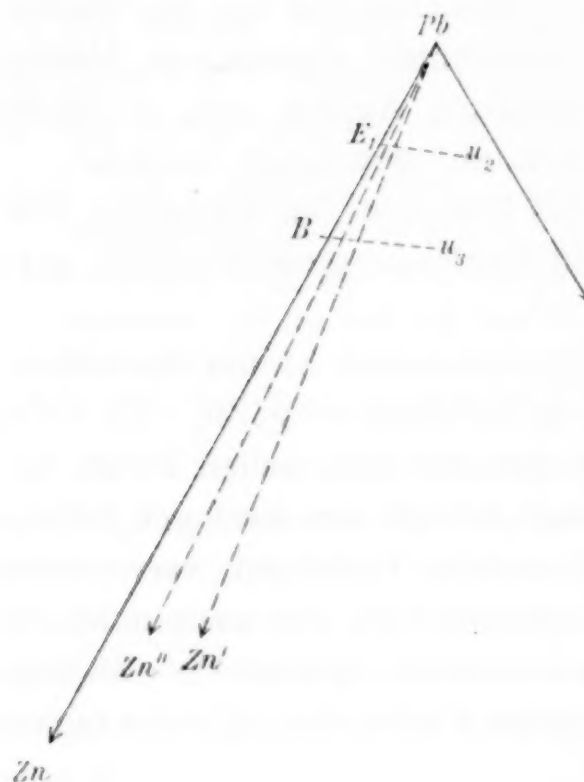


Fig. 12.

Zeit auf die binäre eutektische Kurve  $E_1U_2$  zwischen den zinkreichen Mischkrystallen und Blei, d. h. es scheidet sich reines Blei aus. Da Zinkschaum nach technischen Angaben relativ viel Blei enthält, wird man vermutlich sich im technischen Betriebe auch noch zum Teil auf dieser binären eutektischen Kurve bewegen. Nun erfolgt die Aushebung der ausgeschiedenen Krystalle und neuerliche Schmelzung der Mutterlauge mit erneutem Zinkzusatz. Nach dem zweiten Zinkzusatz befinden wir uns auf einem dem binären

System  $\text{Pb}-\text{Zn}$  noch näher liegenden Konzentrationspunkt, auf einem Punkt der Geraden  $\text{PbZn}''$ , da durch das erste Abheben der Silber-Zinkkrystalle die Schmelze silberärmer wurde. Jede weitere Operation bringt uns immer näher dem binären System  $\text{Zn}-\text{Pb}$ , so daß durch Wiederholung der Operation durch Zinkzusatz und Ausheben der  $\text{Zn}-\text{Ag}$ -Krystalle das im Armblei zurückbleibende Silber immer kleinere Konzentrationsbeträge annehmen muß. Technische Angaben geben das Silber in Armblei bestenfalls zu 0·0005‰ Ag an. Eine theoretisch vollständige Ausscheidung des Silbers ist natürlich nicht denkbar. Bemerkt soll werden, daß wir uns beim technischen Prozeß infolge relativ geringeren Zinkzusatzes selten im Gebiete der

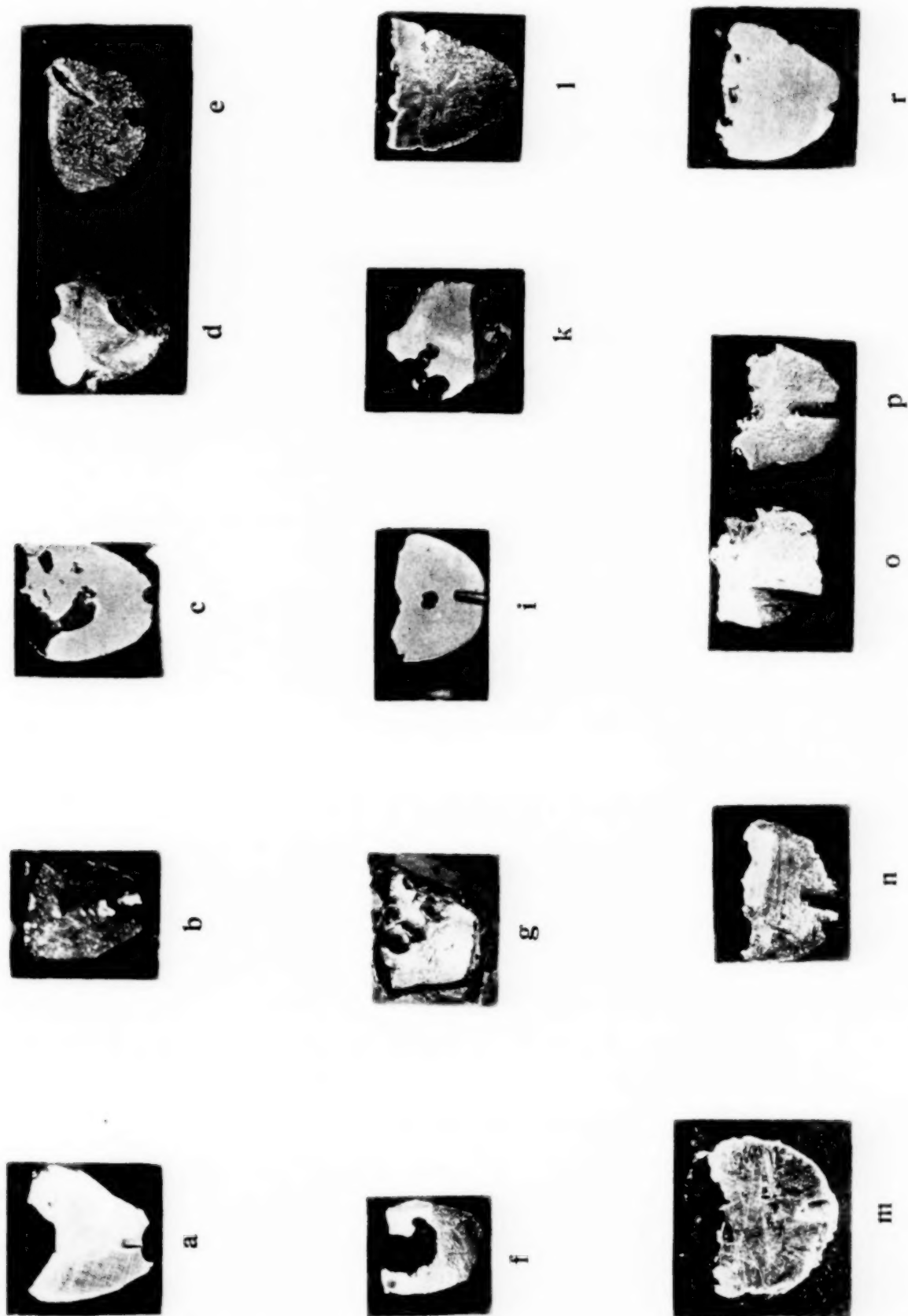


beiden flüssigen Schichten, das ist über 1.2% Zn, befinden können. Was die weitere Verarbeitung des Zinkschaumes anlangt, so wird derselbe gesaigert, d. h. auf höhere Temperatur gebracht; dabei schmilzt zunächst das ternäre Eutektikum, bestehend aus Pb- und Zn—Ag<sub>2</sub>Zn<sub>5</sub>-Mischkrystallen.

Wir bewegen uns bei diesem Prozeß auf der Kurve des Eutektikums zwischen Blei und Zn—Ag<sub>2</sub>Zn<sub>5</sub>-Mischkrystallen  $E_1U_2$  unter steigender Temperatur, bis schließlich alles Blei flüssig ist und nur Zink-Silberkrystalle übrig bleiben. Diese werden als Reichschaum abgehoben. Die Mutterlauge stellt das Saigerblei dar, das, wie aus obigen theoretischen Überlegungen leicht verständlich ist, relativ stark silberhaltig ist. Im technischen Betrieb geht dieses Saigerblei zur primären Entsilberung in die Schmelzkessel zurück, um das Silber nicht zu verlieren. Von der Besprechung der weiteren Verarbeitung des Reichschaumes sei hier abgesehen.



Kremann, R. und F. Hofmeier: Ternäres System Silber-Zink-Blei.



Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

Monatshefte für Chemie, Band XXXII, 1911.

UoM



1904

## Beiträge zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens ternärer Legierungen

(Das ternäre System: Zink-Silber-Blei)

von

R. Kremann und F. Hofmeier [†].

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

Taucht ein Metall etwa in die einmolare Lösung eines Elektrolyten mit dem Kation dieses Metalles, werden wir je nach der Stellung des Metalles in der elektrochemischen Spannungsreihe einen ganz bestimmten positiven oder negativen Potentialsprung beobachten.

Ein besonderer Fall tritt ein, wenn wir als Elektrode nicht ein Metall, sondern zwei oder mehrere verwenden. Wir haben hier drei Fälle zu unterscheiden:

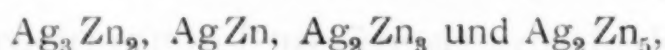
1. Bilden die Metalle in festem Zustande ein mechanisches Gemenge, wie z. B. der Fall ist bei Zink-Blei- und Silber-Bleilegierungen, und tauchen wir solche Elektroden z. B. in eine einnormale Zinksulfatlösung, erhalten wir stets das Potential des unedleren Metalles, also das Potential des Zinks gegen einnormale Zinksulfatlösung, beziehungsweise das des Bleis gegen einnormale Zinksulfatlösung.

2. Bilden die Metalle feste Lösungen, so liegt das Potential zwischen derjenigen der beiden Komponenten, und zwar um so niedriger als das des unedlen, je größer der Verlust an freier Energie bei der Bildung der festen Lösungen gewesen war.

3. Haben wir es mit einer chemischen Verbindung zu tun, so kommt dieser ein besonderer Potentialsprung zu, der meist,

aber nicht unbedingt zwischen den der beiden Komponenten zu liegen kommt.

Beide Fälle, 2 und 3, kommen kombiniert bei Ag Zn-Legierungen vor. Denn nach den Untersuchungen von Petrenko<sup>1</sup> liefern die beiden Metalle 4 Verbindungen



die untereinander teils in allen Verhältnissen, teils mit Mischungslücken feste Lösungen liefern.

Messen wir eine Kette aus Zink in einnormaler Zinksulfatlösung einerseits, Zink in einnormaler Zinksulfatlösung andererseits, so hat dieselbe selbstverständlich eine elektromotorische Kraft gleich Null. Verwenden wir statt einer der beiden Zinkelektroden eine Elektrode einer Zinksilberlegierung, so wird eine solche Kette eine elektromotorische Kraft solchen Wertes aufweisen, als dem Unterschied des Potentials der betreffenden Zinksilberlegierung und des Potentials von reinem Zink (beide in einer einnormalen Zinksulfatlösung) entspricht. Diese Potentialunterschiede, beziehungsweise die elektromotorische Kraft solcher Ketten werden um so größer sein, je größer der Silbergehalt ist, weil steigender Silbergehalt Zink veredelt. Von Herschkowitz<sup>2</sup> liegen, im Ostwald'schen Institut ausgeführte Messungen vor über die elektromotorische Kraft von Ketten aus Zink in einnormaler Zinksulfatlösung einerseits, verschieden zusammengesetzter Zinksilberlegierungen in einnormaler Zinksulfatlösung andererseits.

Es soll an dieser Stelle bemerkt werden, daß die Daten von Herschkowitz für die einzelnen Ketten oft stark bis 30 und 40% variieren (siehe nachstehende Tabelle).

Elektromotorische Kraft der Ketten  $\text{Zn} \mid 1 \text{ norm. ZnSO}_4\text{-Lösung} \mid \text{AgZn-Legierung}$  nach Herschkowitz:

83	% Zn	12.8—30.4	Millivolt	57%	Zn	700	i. M.	Millivolt
80	»	14—28	»	51	»	800	»	»
88	»	14—28	»	45	»	850	»	»
74	»	152—144—234	»	30	»	880	»	»
72.5	»	240 i. M.	»	0	»	950—100	»	»
67	»	726—624	»					

<sup>1</sup> Zeitschr. anorg. Ch., 48, 347 (1906).

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Ch., 27, 123 (1898).



Der Grund des Variierens der elektromotorischen Kraft bei ein und derselben Ag Zn-Mischung liegt jedenfalls in der dem Metall anhaftenden Oxydschicht. Das Mittel, das bei reinen, unedlen Metallen anwendbar ist: Amalgamierung, hat Herschkowitz mit Recht vermieden, da bei höherem Silbergehalt es möglich wäre, daß das Quecksilberpotential nach dem Amalgamieren statt des Potentials der Zinksilberlegierung gemessen werden könnte. Wir haben vergleichsweise die Potentiale einiger Zinksilberlegierungen in der von Herschkowitz angegebenen Weise gemessen. Beifolgende Tabelle gibt die Resultate.

Elektromotorische Kraft der Ketten  $\text{Zn} \mid 1 \text{ normale } \text{ZnSO}_4\text{-Lösung} \mid \text{Ag Zn-Legierung}$  nach Kreman und Hofmeier:

98 Zn .....	13.5 Millivolt
75 „ .....	100.3 „
58 „ .....	684 „
42 „ .....	824 „
15 „ .....	895 „

Die Übereinstimmung mit den Mittelwerten von Herschkowitz ist eine befriedigende, wie deutlich aus dem Diagramm Fig. 1 zu ersehen ist.

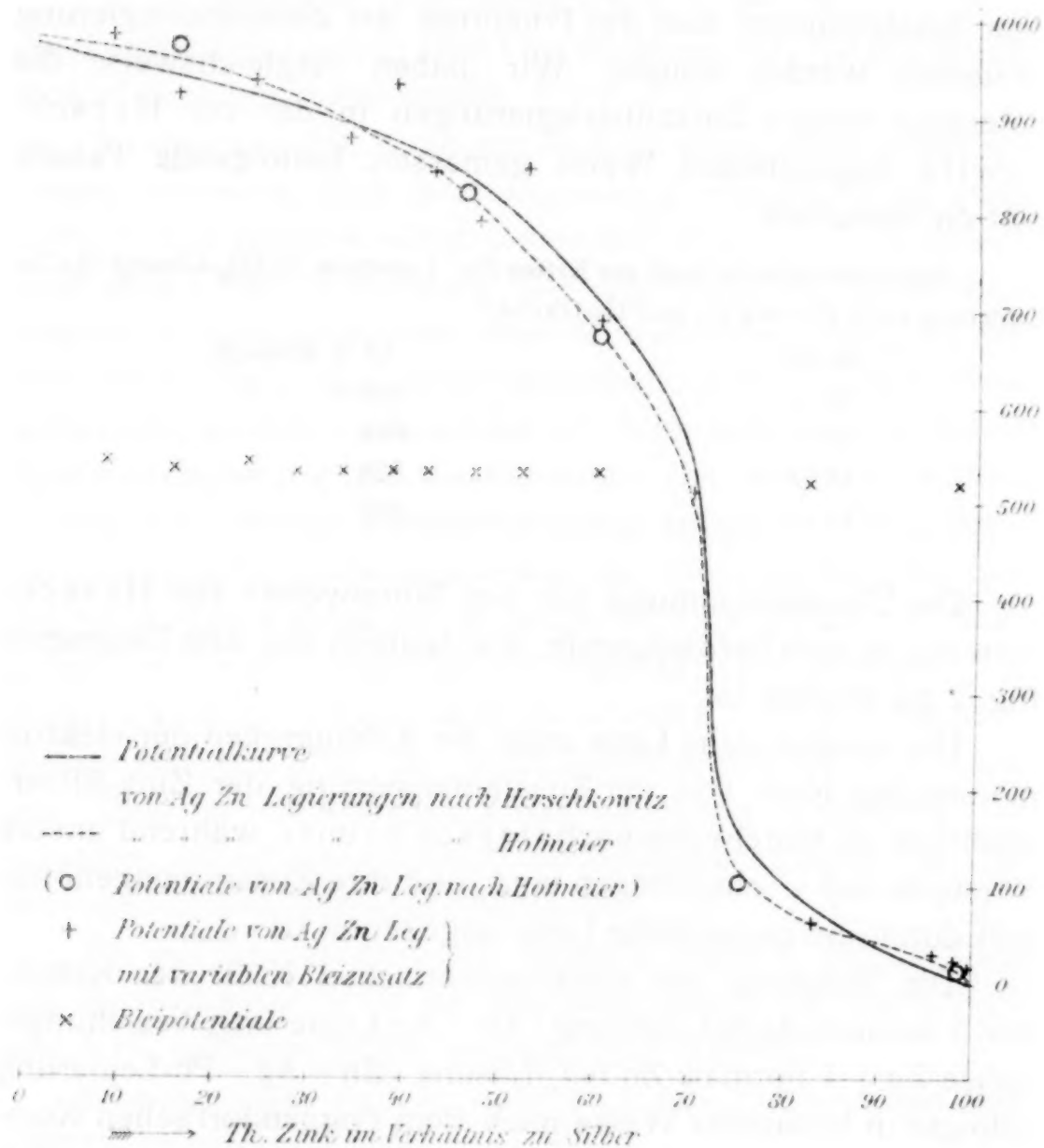
Die ausgezogene Linie zeigt die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Zusammensetzung der Zink-Silber-elektrode als Mittelwerte nach Herschkowitz, während unsere Versuche mit  $\circ$  eingetragen sind und ihre Zusammengehörigkeit durch die gestrichelte Linie angedeutet ist.

Die Messung der elektromotorischen Kraft der Ketten:  $\text{Zn} \mid 1 \text{ normale } \text{ZnSO}_4\text{-Lösung} \mid \text{Zn-Ag-Legierung}$ , beziehungsweise  $\text{Zn} \mid 1 \text{ normale } \text{ZnSO}_4\text{-Lösung} \mid \text{Zn-Ag-Pb-Legierung}$  erfolgte in bekannter Weise nach dem Poggendorf'schen Kompensationsverfahren unter Benützung eines Lippmann-Ostwald'schen Kapillarelektrometers als Nullinstrument. In den Fällen, wo die elektromotorische Kraft der Ketten klein war, wurde eine Kombination der zu untersuchenden Kette mit einem Westonelement, die Kette einmal mit und einmal gegen das letztere, gegen den Vergleichsakkumulator geschaltet.

Dort hingegen, wo die elektromotorische Kraft der Kette vermutlich groß war (wie bei silberreichen Legierungen) wurde

das Westonelement weggelassen und die zu untersuchende Kette allein gegen den Akkumulator geschaltet.

Als Elektroden aus binären Ag—Zn-, beziehungsweise ternären Ag—Zn—Pb-Legierungen dienten uns die kegelförmigen



Reguli, wie sie bei der thermischen Untersuchung dieser Legierungen (cf. voranstehende Mitteilung) erhalten wurden. An der spitzen Seite derselben (Bleiseite, wenn Schichtenbildung in flüssigem Zustande eingetreten war) wurde ein Loch gebohrt und in dasselbe ein geeigneter, unten konisch zugedrehter Leitungsdraht stark eingepreßt.

In bezug auf die elektromotorische Kraft der Ketten

$\text{Zn} \mid 1 \text{ normale } \text{ZnSO}_4 \mid \text{ternäre Pb—Ag—Zn-Legierung}$

ist folgendes zu bemerken:

Dort, wo wir es mit Schichtenbildung zu tun haben, werden, falls nur die obere ZnAg-Schicht mit dem Elektrolyten in Berührung ist, Werte zu beobachten sein, die den binären Metallegierungen Ag—Zn gleichen Verhältnisses dieser Metalle entsprechen. Dort, wo auch Pb in Berührung mit dem Elektrolyten kommt, kann zweierlei eintreten:

1. In Legierungen, in denen das Verhältnis  $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}}$  zwischen  $\frac{0}{100}$  bis  $\frac{30}{70}$  vorliegt, sind die Potentiale der AgZn-Legierungen größer als das Potential von reinem Pb gegen Zn in einnormaler Lösung. Für das Potential von Pb in einnormaler Zinksulfatlösung gegen reines Zink beobachteten wir in vier verschiedenen Versuchen der Reihe nach:

532 Millivolt

528 „

526 „

526 „

Für diese Zinkgehalte sollten theoretisch bei den ternären Legierungen auf jeden Fall die Potentiale der binären Zinksilberlegierungen zum Ausdruck kommen. Im großen ganzen schließen sich unsere Versuchsergebnisse dieser theoretischen Forderung an. Auf gewisse Ausnahmefälle und ihre Erklärung kommen wir weiter unten zurück.

2. In ternären Legierungen, in denen das Verhältnis  $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}}$  zwischen  $\frac{30}{70}$  —  $\frac{100}{0}$  liegt, Verhältnisse, bei denen die binären Zinksilberlegierungen das Bleipotential überschreiten, d. h. die edler sind als reines Blei, werden wir, insofern der Elektrolyt mit allen drei Metallen des ternären Systems Ag—Zn—Pb in Berührung kommt, das Bleipotential messen müssen. Nur in solchen Fällen, wo Blei bei den ternären Legierungen nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kommt, messen wir das Potential der Zinksilberlegierung.



Wir bemühten uns stets, den Fall zu realisieren, nur das Zink-Silberpotential zu messen, indem die ternären Schmelzen, nachdem sie mit einer scharfen Bürste behufs Befreiung von allfälliger Oxydschicht gereinigt wurden, mit der Oberfläche, die aus der Zink-Silberschicht bestand, in den Elektrolyten getaucht wurden, die Bleischicht aber nur mit den Leitungsdrähten der Versuchsanordnung verbunden war. Gleichwohl gelang dies nur in den seltensten Fällen, sobald der Zinkgehalt im Verhältnis zu Ag geringer als 70% war; auch wenn man in diesen Fällen nur die oberste AgZn-Schicht eintaucht, so mißt man entweder das Potential solcher kleiner Bleiteilchen, die in der AgZn-Schicht eingebettet sind; zum zweiten kriecht der Elektrolyt die porösen Wände des Regulus empor und kommt also so mit der Bleischicht in Berührung.

Demgemäß beobachteten wir meist das Bleipotentia bei Legierungen, bei denen das Verhältnis  $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}}$  kleiner als  $\frac{70}{30}$  war.

Nur in vereinzelten Fällen ließ sich bei solchen das AgZn-Potentia realisieren. Nachstehende Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 1.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{8}{92}$	Millivolt	
		Ag-Zn-Potentia	Blei-potentia
40	.....	—	552·6
60	.....	977·8	—
80	.....	—	529·8

Tabelle 2.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{15}{85}$	Millivolt	
		Ag-Zn-Potentia	Blei-potentia
20	.....	—	527·4
40	.....	—	538·9
60	.....	—	527·4
60	.....	916·8	—
90	.....	—	541·8

Tabelle 3.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{23}{77}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
20	.....	—	537·0
40	.....	—	518·7
80	.....	962·5	—
95	.....	—	556·1
98·75	.....	925·9	—

Tabelle 4.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{28·1}{71·9}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
40	.....	—	528·3
40	.....	—	524·0
60	.....	—	541·7
80	.....	—	525·4
80	.....	—	531·2
95	.....	—	538·8

Tabelle 5.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{33}{67}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
20	.....	—	538·9
40	.....	873·4	—
50	.....	—	525·4
70	.....	—	527·4
80	.....	—	542·6
95	.....	—	544·6
98·75	.....	—	536·9

Tabelle 6.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{37.7}{62.3}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-Potential
20	.....	—	546.6
40	.....	954.8	—
80	.....	—	531.2
90	.....	—	519.7
95	.....	929.9	—
97.5	.....	—	525.4

Tabelle 7.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{42}{58}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-Potential
20	.....	847.5	—
60	.....	—	538.9
80	.....	—	538.7
95	.....	—	526.4

Tabelle 8.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{47.6}{52.4}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-Potential
20	.....	—	531.9
40	.....	793.8	—
60	.....	—	528.5
80	.....	—	524.5
80	.....	—	524.4
95*	.....	780.3	529.1



Tabelle 9.

o/o Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} =$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
2	.....	845·6	—
5	.....	—	546
20	.....	—	533
99·25	.....	—	520

Tabelle 10.

o/o Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{60}{40}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
1	.....	682·7	—
1	.....	672·0	—
5	.....	—	545·0
20	.....	705	—
95	.....	—	528·4
97·5	.....	—	554·2

Tabelle 11.

o/o Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{70}{30}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
2	.....	—	512
5	.....	496	—
80	.....	—	519
80	.....	—	512
99·25	.....	—	527

Tabelle 12.

°/₀ Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{82}{18}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
1	.....	69·0	—
2	.....	48·1	—
20	.....	61·5	—
50	.....	57·6	—
50	.....	57·0	—
† 97·5	.....	—	518·7

Tabelle 13.

°/₅ Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{90}{10}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
1	.....	38·5	—
2	.....	28·9	—
5	.....	38·5	—
80	.....	46·1	—
98·5	.....	40·8	—

Tabelle 14.

°/₅ Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{96}{4}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
1	.....	32·7	—
2	.....	28·9	—
5	.....	27·1	—
20	.....	36·5	—
95	.....	28·8	—
95	.....	25·0	—
97·5	.....	34·6	—
97·5	.....	26·9	—

Tabelle 15.

a/o Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{98}{2}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
1	.....	19.3	—
2	.....	19.3	—
5	.....	17.3	—
5	.....	13.5	—
20	.....	15.4	—
80	.....	13.5	—
† 98.5	.....	—	519.7

Tabelle 16.

a/o Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{99}{1}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
1	.....	13.5	—
1	.....	11.6	—
2	.....	15.4	—
5	.....	13.5	—
20	.....	17.4	—
50	.....	19.3	—
95	.....	19.3	—
97	.....	26.9	—

In den Tabellen bedeuten die Zahlen der vorletzten Vertikalspalte die Potentiale, die Silber-Zinklegierungen entsprechen, die der letzten Spalte, welche dem Blei entsprechen. In einem besonderen Falle (Tab. 8 mit Sternchen [\*] bezeichneter Versuch) ließ sich aber zeigen, daß man, je nach der Art des Eintauchens, 2 verschiedene Potentiale erhält: bei tiefem Eintauchen das Pb-Potential, bei niederem Eintauchen das AgZn-Potential. Bei Legierungen, in denen das



Zn—Ag-Verhältnis zwischen 100 und 70%<sub>0</sub> liegt, mißt man fast stets das Potential der AgZn-Legierungen, da diese weniger edel sind als das Pb.<sup>1</sup> Nur wenn die relative Menge des Silbers und Zinks in der ternären Legierung sehr klein ist, kann praktisch der Fall eintreten, daß die Mischkrystalle Zn—Ag von Pb so umhüllt sind, daß sie mit dem Elektrolyten nicht in Berührung kommen. Man mißt dann in den Ausnahmefällen das Pb-Potential (vgl. die mit Kreuzchen [†] versehenen Versuche der voranstehenden Tabellen).

Als allgemeines Resultat wäre nun nur mehr noch hervorzuheben, daß die ternären Legierungen ZnAgPb dort, wo es gelang, das AgZn-Potential zu messen, diese Potentiale trotz verschiedenem Bleizusatz den binären AgZn-Legierungen gleichen AgZn-Verhältnisses entsprechen, ein Resultat, das mit den Ergebnissen unseres Studiums des ternären Systems AgZn—Pb vom Standpunkt der thermischen Analyse in bestem Einklang steht. Keinesfalls aber bildet das Blei in ternären Systemen mit Silber und Zink ternäre Mischkrystalle.

<sup>1</sup> Auch bei gleich zusammengesetzten Legierungen der Tab. 2 mit 60%<sub>0</sub> Pb wurde bei der einen das Bleipotential, bei einer anderen das der ZnAg-Legierung gemessen.

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.

(V. Mitteilung.)

## Fluoren und Polynitrobenzole

von

**R. Kremann.**

Nach experimentellen Versuchen der Herren **Dischendorfer, Frankovic, Hauser, Hönel, Schoulz und Valenta.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

In einer früheren Mitteilung hatte ich gemeinsam mit O. Rodinis<sup>1</sup> unter anderem gezeigt, daß die Fähigkeit von Naphthalin, mit den isomeren Dinitrobenzolen und Dinitrotoluolen Verbindungen zu bilden, außer von der Elektroaffinität der betreffenden Nitroverbindung, in erster Linie von der Stellung der beiden Nitrogruppen abhängt. Es hatte sich damals als Spezialfall einer bei mehreren analogen Fällen zu Recht bestehenden Regel ergeben, daß, während *m*- und *p*-Dinitrobenzol mit Naphthalin Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis liefern, *o*-Dinitrobenzol diese Fähigkeit nicht besitzt und von den damals untersuchten vier Dinitrotoluolen nur diejenigen, bei denen die beiden Nitrogruppen weder zueinander noch beide zugleich zur CH<sub>3</sub>-Gruppe in Orthostellung sich befinden, d. i. bei 1:2:4- und 1:3:5-Dinitrotoluol. Wir erklärten dieses unterschiedliche Verhalten durch sterische Valenzbehinderung, die bei diesen Orthostellungen auftritt.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 125 (1906).

In einer späteren Mitteilung<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß Benzol sowohl als Phenanthren<sup>2</sup> nicht die Fähigkeit besitzt, mit den Dinitrokohlenwasserstoffen, die mit Naphthalin additionelle Verbindungen liefern, zu solchen zusammenzutreten.

Erst durch Erhöhung der Elektroaffinität der erwähnten Dinitrokörper durch Einführung einer weiteren Nitrogruppe, also bei Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol tritt Phenanthren gegenüber die Additionsfähigkeit wieder auf. Zwecks Studiums der diesbezüglichen Verhältnisse bei Fluoren habe ich einige Herren des diesjährigen physiko-chemischen Praktikums veranlaßt, die binären Gleichgewichtsdiagramme zwischen Fluoren einerseits, den drei isomeren Dinitrobenzolen 1:2:4-Dinitrotoluol, 1:3:5-Trinitrobenzol, Trinitrotoluol, Pikrinsäure und 2, 4-Dinitrophenol anderseits aufzunehmen. Die in bekannter Weise nach der Methode der thermischen Analyse gewonnenen Versuchsergebnisse sind im experimentellen Teil tabellarisch mitgeteilt und in nebenstehender Figur übersichtlich graphisch dargestellt.

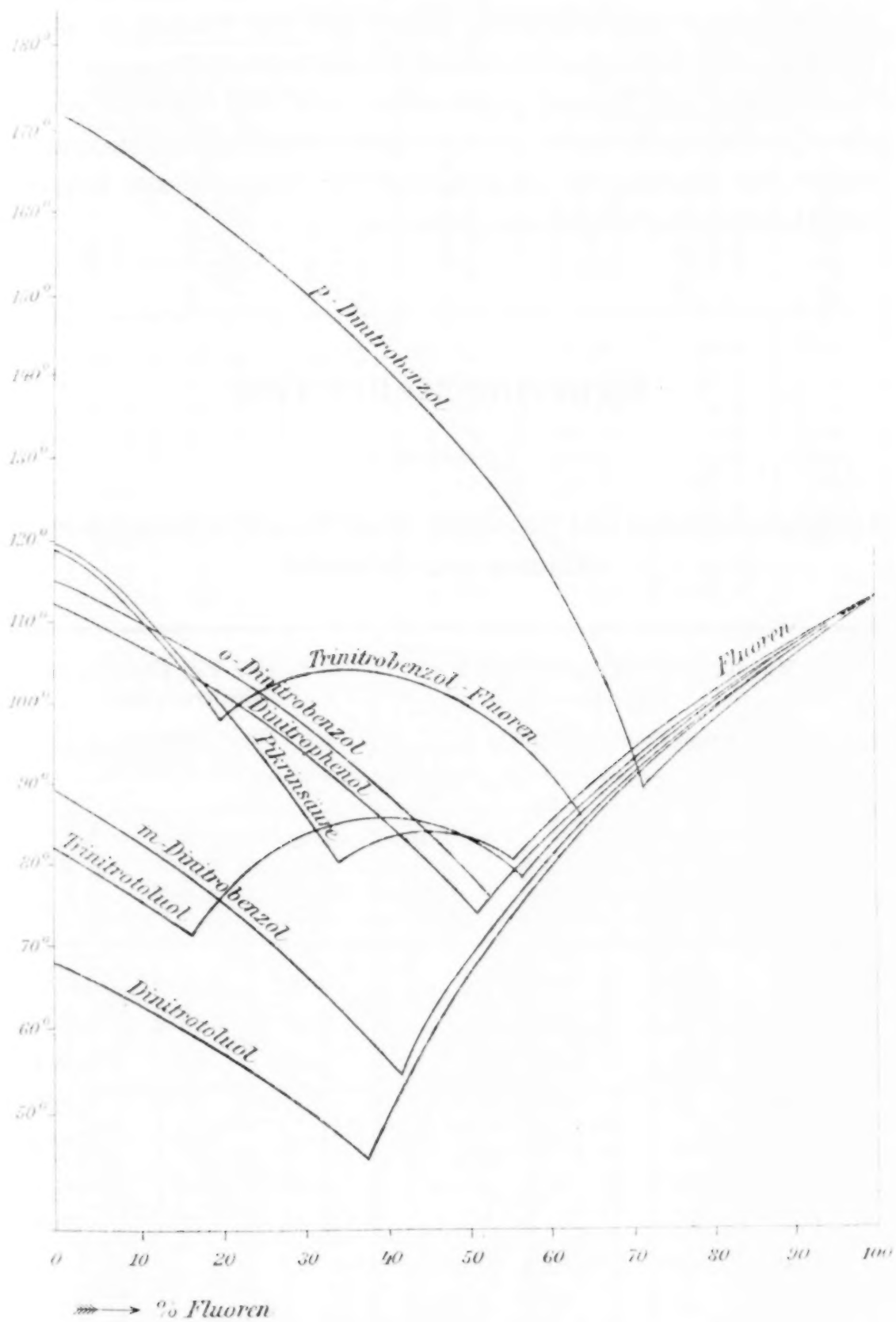
Man sieht aus derselben, daß keines der drei isomeren Dinitrobenzole und ebensowenig 1:2:4-Dinitrotoluol mit Fluoren zu Verbindungen zusammentreten. Auch Steigerung der Elektroaffinität durch Einführung einer OH-Gruppe in das *m*-Dinitrobenzol vermag nicht Additionsfähigkeit gegenüber Fluoren hervorzurufen, indem Fluoren auch mit 2:4-Dinitrophenol keine Verbindung liefert. Es verhält sich also Fluoren in dieser Hinsicht ganz wie Phenanthren, von dem ich mit F. Hofmeier<sup>3</sup> zeigte, daß es mit Dinitrophenol keine Verbindung liefert. Erst durch Einführung einer dritten Nitrogruppe im Dinitrophenol, Dinitrobenzol oder Dinitrotoluol wird die Elektroaffinität dieser Stoffe genügend gesteigert, daß sie mit Fluoren zu Verbindungen zusammentreten, und zwar Pikrinsäure und Trinitrotoluol mit Fluoren in äquimolekularem Verhältnis, Trinitrobenzol zu einer Verbindung von 2 Mol

<sup>1</sup> Sitzber. der k. Akad. in Wien, Bd. CXVIII, Abt. IIb, 6. Juli 1908.

<sup>2</sup> Mit Ausnahme *p*-Dinitrobenzol.

<sup>3</sup> Sitzber. der k. Akad. in Wien, math.-naturw. Klasse, Bd. CXIX, Abt. II b, 17. Februar 1900.





Fluoren mit 3 Mol Trinitrobenzol, wie sich aus der Lage der Maxima der betreffenden Gleichgewichtsdiagramme ableiten läßt. Man kann also allgemein sagen, daß das Fluoren in seiner Tendenz zur Bildung von Molekularverbindungen ganz dem Phenanthren und Benzol nahek kommt und daß Naphthalin von allen in dieser Hinsicht bisher untersuchten Kohlenwasserstoffen die am meisten ausgesprochene Neigung zur Bildung von Molekularverbindungen aufweist.

### Experimenteller Teil.

Tabelle 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Fluoren und *o*-Dinitrobenzol  
(Hauser und Schoulz).

a) Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol zu Fluoren Menge Fluoren · 6·96 g				b) Zusatz von Fluoren zu <i>o</i> -Dinitrobenzol Menge Dinitrobenzol: 9·13 g		
Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gleichgew.-prozent Fluoren	Gleichgew.-Temp. fest-flüssig	Haltpunkt k. Temp.	Zusatz von Fluoren	Gewichts-prozent Fluoren	Gleichgew.-Temp. fest-flüssig
0·00	100·0	112·5	—	0·00	0·0	115°
0·47	93·9	109·0	—	0·67	6·8	111·8
0·91	88·5	105·0	—	1·33	12·7	109·6
1·38	83·5	102·0	—	2·47	21·3	105·0
1·95	78·1	98·0	—	3·85	29·7	98·0
3·01	69·9	92·0	—	5·33	36·8	92·5
4·57	60·4	84·0	—	6·66	42·1	88·4
5·93	54·0	79·1	77·0			
7·58	47·9	83·2	76·2			

Eutektikum bei 77° und 53<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Fluoren.

Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Dinitrobenzol und Fluoren  
(Hönel und Frankovic).

a) Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol zu Fluoren. Menge Fluoren: 7.0 g			b) Zusatz von Fluoren zu <i>m</i> -Dinitrobenzol Menge Dinitrobenzol: 6.645 g			
Zusatz von g Dinitrobenzol	Gewichts- prozent Fluoren	Gleichgew. Temp. fest- flüssig	Zusatz von g Fluoren	Gewichts- prozent Fluoren	Gleichgew.- Temp. fest- flüssig	Haltpunkt
0.000	100.00	112.5	0.000	0.00	89.0	—
0.377	94.89	109.0	0.500	7.00	84.5	—
0.8237	89.47	105.0	1.277	16.12	79.5	—
1.2642	84.70	101.5	2.032	23.42	72.5	—
			3.217	32.62	66.5	53.5
2.4909	73.75	92.0	4.267	39.10	59.0	50.0
3.2567	68.25	89.5	4.582	41.76	56.0	54.0
4.1642	62.70	83.0	5.430	44.97	59.5	53.5
5.0167	58.25	77.5	6.295	48.65	65.0	—
6.1707	53.15	72.5	6.975	51.20	68.5	—

Eutektikum bei 54° und 42%<sub>0</sub> Fluoren.

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Dinitrobenzol und Fluoren  
(Dischendorfer und Valenta).

a) Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol zu Fluoren Menge Fluoren: 7.19 g				b) Zusatz von Fluoren zu <i>p</i> -Dinitrobenzol Menge <i>p</i> -Dinitrobenzol: 5.40 g		
Zusatz von <i>p</i> -Dinitro- benzol	Gewichts- prozent Fluoren	Gleichgew.- Temp. fest- flüssig	Haltpunkt	Zusatz von Fluoren	Gewichts- prozent Fluoren	Gleichgew.- Temp. fest- flüssig
0.0	100.0	112.5	—	0.00	0.0	172.0
0.11	97.2	111.0	—	0.79	12.8	164.0
0.63	91.9	107.0	—	1.40	20.6	158.0
1.09	86.8	103.0	—	2.14	28.4	152.0
2.05	77.8	95.0	—	3.85	41.6	140.0
2.26	76.0	93.0	—	12.60	70.0	95.5
2.53	73.9	91.5	—			
3.54	66.9	103.5	—			
4.07	63.8	109.5	90.1			
4.74	60.3	116.0	—			
5.49	56.6	122.0	—			

Eutektikum bei 90° und 72%<sub>0</sub> Fluoren.



Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen 1, 2, 4 Dinitrotoluol und Fluoren (Hauser und Schoulz)

a) Zusatz von Dinitrotoluol zu Fluoren Menge Fluoren: 5.02 g			b) Zusatz von Fluoren zu Dinitrotoluol Menge Dinitrotoluol: 7.91 g			
Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew. Temp. fest-flüssig	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew. Temp. fest-flüssig	Haltpunkt
0.00	100.0	112.5	0.00	0.0	68.0	—
1.10	82.0	99.0	0.69	8.0	65.0	—
1.72	74.5	93.2	2.63	25.0	56.0	—
2.58	63.4	84.0	4.54	36.4	46.0	44.8
3.71	57.5	76.5	5.13	39.3	45.6	—
4.97	50.3	67.0	6.25	44.1	56.0	—

Eutektikum bei 44° und 38% Fluoren.

Tabelle 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und Fluoren (Hönel und Frankovic).

a) Zusatz von Pikrinsäure zu Fluoren Menge Fluoren: 7.044 g			b) Zusatz von Fluoren zu Pikrinsäure Menge Pikrinsäure: 7.210 g		
Zusatz von Pikrinsäure	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew. Temp. fest-flüssig	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew. Temp. fest-flüssig
0.000	100.00	112.5	0.000	0.0	122
0.414	94.45	110.0	0.809	10.1	111
1.113	86.35	105.5	1.551	17.7	103
1.966	78.18	99.0	2.167	23.1	96
2.968	70.36	92.5	3.467	32.1	84
4.103	63.19	86.0	4.207	36.9	82
5.520	56.07	81.0	4.787	39.9	83.5
6.311	52.74	82.0	5.804	44.6	84.0
7.438	48.64	84.0			

Eutektikum zwischen Fluoren und äquimol. Verbindung bei 80.5° und 55.5% Fluoren.

Schmelzpunkt der äquimol. Verbindung bei 84° und 41.9% Fluoren.

Eutektikum zwischen äquimol. Verbindung und Pikrinsäure bei 80° und 34% Fluoren.

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen 1, 3, 5-Trinitrobenzol und Fluoren (Frankovic und Hauser).

a) Zusatz von Trinitrobenzol zu Fluoren Menge Fluoren: 4·50 g			b) Zusatz von Fluoren zu Trinitrobenzol Menge Trinitrobenzol: 4·70 g		
Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts-Temp. fest flüssig	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts-Temp. fest flüssig
0·00	100·0	112·5	0·00	0·00	121·0
0·20	95·7	109·0	0·14	2·90	119·5
0·47	90·5	106·0	0·43	8·40	112·5
0·93	82·9	101·0	0·91	16·20	105·0
1·40	76·3	96·0	1·34	22·20	100·5
1·98	69·4	90·5	1·84	28·10	104·5
2·63	63·0	87·0	2·34	33·20	105·0
3·11	59·0	93·0	2·84	37·70	104·0
3·63	55·3	96·0	3·46	42·40	103·5
3·96	53·2	98·0			
4·84	48·2	101·0			

Eutektikum zwischen Fluoren und Verbindung bei 86° und 64<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fluoren.  
Schmelzpunkt der Verbindung 2 Fluoren + 3 Trinitrobenzol bei 105° und 34·3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fluoren.<sup>1</sup>

Eutektikum zwischen Verbindung und Trinitrobenzol bei 98·5° und 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fluoren.

<sup>1</sup> Für die äquimolekulare Verbindung berechnet sich ein Fluorengehalt von 43·8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, für eine Verbindung 2 Trinitrobenzol 1 Fluoren 30·4.

Tabelle 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrotoluol und Fluoren  
(Dischendorfer und Valenta).

a) Zusatz von Trinitrotoluol zu Fluoren Menge Fluoren: 5.37 g			b) Zusatz von Fluoren zu Trinitrotoluol Menge Trinitrotoluol: 6.00 g		
Zusatz von Trinitro- toluol	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts- Temp. fest- flüssig	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts- Temp. fest- flüssig
0.00	100.0	112.5	0.00	0.0	82.0
0.61	89.8	106.0	0.72	10.7	75.5
0.94	85.1	103.0	1.58	20.8	77.0
1.48	78.4	99.0	1.98	24.8	81.0
2.42	68.9	91.0	2.44	28.9	83.0
3.26	62.2	83.5	3.04	33.7	84.5
3.71	59.1	81.0			
4.31	55.4	81.0			
4.88	52.4	82.5			
5.69	48.6	84.0			
6.44	45.5	84.5			
7.16	42.9	85.0			
7.86	40.6	85.0			
8.50	38.8	84.5			

Eutektikum zwischen Fluoren und äquimol. Verbindung bei 78.5° und 57.5% Fluoren.

Schmelzpunkt der äquimol. Verbindung bei 85° und 41.9% Fluoren.

Eutektikum zwischen äquimol. Verbindung und Trinitrotoluol bei 72° und 17% Fluoren.



Tabelle 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen 2, 4-Dinitrophenol und Fluoren (Hönel und Frankovic).

a) Zusatz von Dinitrophenol zu Fluoren			b) Zusatz von Fluoren zu Dinitrophenol		
α) Menge Fluoren: 7.00 g			α) Menge Dinitrophenol: 6.00 g		
Zusatz von Dinitrophenol	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts-Temp. fest-flüssig	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts-Temp. fest-flüssig
0.00	100.0	112.5	0.00	0.0	112
1.69	80.8	102.0	0.81	11.7	105
3.38	67.4	90.0	1.42	20.8	100
4.67	60.0	82.5	2.20	26.8	95.5
5.87	54.4	76.0	2.79	31.7	92
8.13	46.3	79.0	3.32	35.6	89.5
			3.95	39.7	85.5
			4.66	43.7	82.0
β) Menge Fluoren: 7.80 g			β) Menge Dinitrophenol: 5.50 g		
8.13	49.0	76.5	5.20	48.6	77
			5.68	50.8	75
			5.96	52.0	74
			6.67	54.8	77.5
			7.17	56.6	79

Eutektikum bei 74° und 52% Fluoren.



# Zur Kenntniss des Systems $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$

von

**R. Kremann.**

Nach experimentellen Versuchen von J. Daimer und E. Bennesch.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

In der Literatur finden sich Angaben über die Löslichkeit von Chromtrioxyd in Wasser im Temperaturintervall von 0 bis  $127^\circ$ .<sup>1</sup> Die Werte der Löslichkeit ordnen sich in eine stetige Kurve, so daß in diesem Intervall, in welchem, wie auch unsere Versuche ergaben,  $\text{CrO}_3$  als Bodenkörper vorliegt, eine Änderung der Zusammensetzung des Bodenkörpers nicht eintritt. Bei  $0^\circ$  entspricht die Löslichkeit von  $\text{CrO}_3$  bereits einem Gehalt von 61·5 bis 62%<sup>1</sup>  $\text{CrO}_3$ . Messungen der Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig im Konzentrationsintervall von 62 bis 0%  $\text{CrO}_3$  liegen unseres Wissens nicht vor.

Es erregte ein gewisses Interesse die Verhältnisse in jenem Konzentrationsgebiet zu studieren, da das Auftreten verschiedener Hydrate des  $\text{CrO}_3$  in Analogie mit  $\text{SO}_3$  oder  $\text{SeO}_3$  nicht unwahrscheinlich gewesen wäre. Allein diese Vermutung bestätigte sich nicht und wir mußten uns also begnügen, die Eiskurve des Systems  $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$  festzulegen. Die Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig geschah in der Weise, daß von Lösungen verschiedenen Gehaltes an  $\text{CrO}_3$  die Temperatur des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle bestimmt wurde. Die so erhaltenen Mittelwerte sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt. Die Temperaturmessung

<sup>1</sup> Koppel und Blumenthal, Zeitschr. für anorg. Chemie, 53, 262, Mylius und Funk, Wissensch. Abh. der Reichsanst., 3, 451.



erfolgte mittels eines Thermoelementes aus Eisen-Konstantan und Spiegelgalvanometers. Als Kältebad diente siedende Kohlensäure.

Tabelle.

Prozent CO <sub>3</sub>	Boden- körper	Gleich- gewichts- temperatur fest-flüssig	Beob- achter	Prozent CO <sub>3</sub>	Boden- körper	Gleich- gewichts- temperatur fest-flüssig	Beob- achter
0	Eis	0·0	D.	46·5	Eis	— 36·3	D.
8	»	— 2·0	D.	46·6	»	— 37·4	B.
13·9	»	— 5·3	D.	47·5	»	— 38·9	B.
20·0	»	— 8·0	D.	49·1	»	— 43·0	D.
28·5	»	— 14·0	D.	51·0	»	— 48·4	B.
30·2	»	— 16·3	D.	51·0	»	— 48·0	D.
31·1	»	— 16·4	B.	52·0	»	— 52·0	D.
34·1	»	— 19·0	D.	52·5	»	— 54·3	D.
35·4	»	— 19·85	B.	53·0	»	— 60·0	D.
35·0	»	— 21·0	D.	54·0	»	— 64·0	B.
38·0	»	— 25·0	D.	54·2	»	— 66·0	K.
38·7	»	— 27·0	D.	55·0	»	— 74·0	K.
39·8	»	— 26·2	B.	57·2	Eis+CrO <sub>3</sub>	zirka — 105	expol.
40·8	»	— 28·3	D.	66·0	CrO <sub>3</sub>	+ 82	B.
43·4	»	— 30·7	D.	67·4	»	+ 100	B.
44·0	»	— 31·6	B.	68·4	»	+ 115	B.
46·0	»	— 34·6	B.				

Die in der Tabelle wiedergegebenen Versuchsergebnisse sind in Fig. 1 übersichtlich graphisch dargestellt.

Man sieht, daß die Eiskurve stetig vom Eisschmelzpunkt gegen eine Mischung von 55% CrO<sub>3</sub>, der eine Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig von —74·0° entspricht, stetig verläuft. Demgemäß beobachteten wir auch im gesamten untersuchten Konzentrationsgebiet keine Haltpunkte konstanter Temperatur. Der Umstand, daß wir bei unseren Versuchen auch nicht den Haltpunkt des Eutektikums zwischen CrO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O realisieren konnten, erklärt sich eben dadurch, daß der eutektische Punkt bei tieferer Temperatur liegt, als sie unser Kältebad — siedende

Kohlensäure — aufwies. Durch extrapolatorische Verlängerung der Löslichkeitskurve von  $\text{CrO}_3$ , wie sie sich aus den Versuchen von Köppel und Blumenthal, sowie von Mylius und Funk einerseits, der von uns aufgenommenen Eiskurve

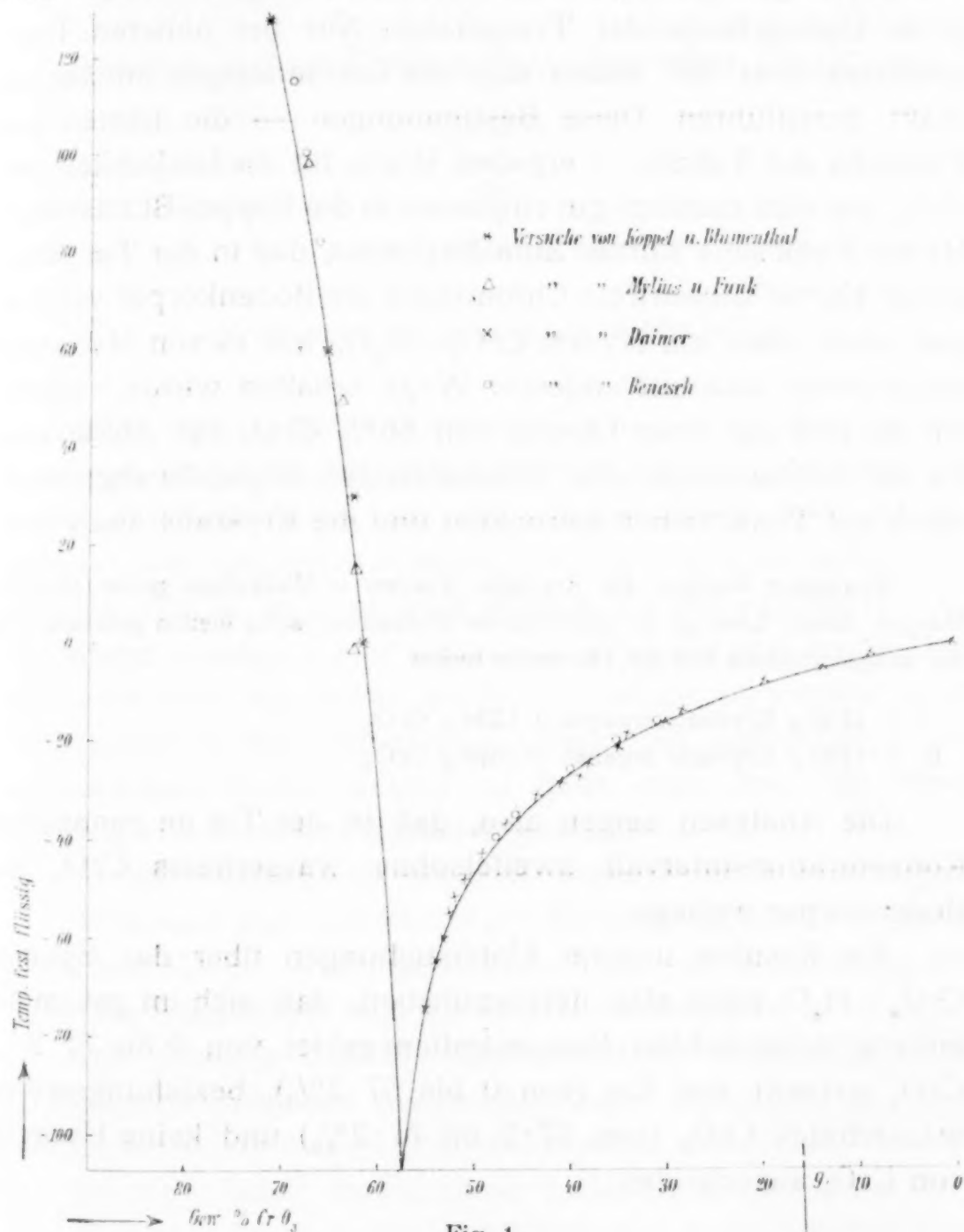


Fig. 1.

andererseits ergibt, würde sich aus dem Schnittpunkt beider Gleichgewichtskurven die eutektische Temperatur des Systems  $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$  zu  $-105^\circ$  bei einem gleichzeitigen Gehalt der Schmelze an  $57.2\%$   $\text{CrO}_3$  ergeben.

Mischungen mit mehr als  $57.2\%$   $\text{CrO}_3$ , bei denen  $\text{CrO}_3$  als Bodenkörper vorliegt, gestatten nur schwer, mittels

der von uns angewandten thermischen Methode die Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig exakt zu bestimmen, was ja aus dem steilen Verlauf der Löslichkeitskurve leicht verständlich ist, denn geringen Konzentrationsänderungen entsprechen große Unterschiede der Temperatur. Nur bei höheren Temperaturen über  $80^\circ$  ließen sich die Bestimmungen annähernd exakt durchführen. Diese Bestimmungen — die letzten drei Versuche der Tabelle — ergaben Werte für die Löslichkeit des  $\text{CrO}_3$ , die sich ziemlich gut einpassen in die Koppel-Blumenthal-Mylius-Funk'sche Kurve. Zum Nachweis, daß in der Tat längs dieser Kurve wasserfreie Chromsäure als Bodenkörper vorliegt und nicht etwa ein Hydrat  $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$ , wie es von Moissan beschrieben und auf anderem Wege erhalten wurde,<sup>1</sup> haben wir die sich aus einer Lösung von 66%  $\text{CrO}_3$  bei Abkühlung bis auf Zimmertemperatur abscheidenden Krystalle abgesaugt, rasch auf Tonscheiben getrocknet und die Krystalle analysiert.

Gewogene Mengen der Krystalle wurden in Maßkolben gelöst, aliquote Mengen dieser Lösung in angesäuerter Jodkaliumlösung fließen gelassen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

I. 0·1240 g Krystalle ergaben 0·1236 g  $\text{CrO}_3$ .

II. 0·1598 g Krystalle ergaben 0·1596 g  $\text{CrO}_3$ .

Die Analysen zeigen also, daß in der Tat im genannten Konzentrationsintervall zweifelsohne wasserfreies  $\text{CrO}_3$  als Bodenkörper vorliegt.

Als Resultat unserer Untersuchungen über das System  $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$  wäre also hervorzuheben, daß sich im gesamten bislang untersuchten Konzentrationsgebiet von 0 bis 71·2%  $\text{CrO}_3$  primär nur Eis (von 0 bis 57·2%), beziehungsweise wasserfreies  $\text{CrO}_3$  (von 57·2 bis 71·2%) und keine Hydrate von  $\text{CrO}_3$  ausscheiden.

---

<sup>1</sup> C. i. 98, 1581; A. ch. (6) 5, 568. Man erhitzt  $\text{CrO}_3$  längere Zeit mit zur Lösung unzureichender Menge Wasser, dekantiert und läßt erkalten. Hierbei werden kleine rosenrote Krystalle erhalten. Hingegen konnte Field (Chem. News 65, 152) in Übereinstimmung mit mir durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von  $\text{CrO}_3$  keine Krystalle von  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  erhalten.



## Über eine neue Bildungsweise der Glukuronsäure

von

Adolf Jolles in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1911.)

Eine umfangreiche Literatur<sup>1</sup> zeugt von dem großen Interesse der physiologischen Chemiker für die Glukuronsäure. Diese gilt bekanntlich als ein intermediäres Stoffwechselprodukt des tierischen Körpers, das unter gewöhnlichen Umständen nur in sehr geringer Menge in Form »gepaarter Verbindungen« nachgewiesen werden kann. Sie tritt aber in größerem Maße im Harn auf, wenn sie durch Einführung verschiedener Substanzen in den Organismus, Glieder der aliphatischen und aromatischen Reihe, welche die Rolle eines Paarlings übernehmen, vor weiterer Oxydation geschützt wird.

In der Pflanzenwelt wird sie äußerst selten angetroffen.<sup>2</sup>

Während aber das Rätsel der Entstehung dieser Säure im tierischen Körper noch nicht gelöst ist, hat man längst ihre nahe Verwandtschaft zum Traubenzucker erkannt.

Die Ansicht, daß die Glukuronsäure hinsichtlich ihrer Konstitution zwischen Glukonsäure und Zuckersäure stehen müsse, hat schon Baeyer<sup>3</sup> ausgesprochen und haben Fischer und Piloty<sup>4</sup> durch die Synthese bestätigt, indem sie bekanntlich Glukuronsäure durch Reduktion des Zuckersäurelaktons mit Natriumamalgam in saurer Lösung darstellten. Es ist aber

<sup>1</sup> Vgl. E. v. Lippmann, *Chemie der Zuckerarten*, 1904, p. 360 ff.

<sup>2</sup> Vgl. Csapek, *Biochemie der Pflanzen*, 1905, I, p. 201, und Goldschmiedt und Zerner, *Monatshefte für Chemie*, 1910 (XXXI), p. 439.

<sup>3</sup> *Annalen der Chemie*, 155, 257.

<sup>4</sup> *Ber.*, 4, 251.

bisher noch nicht sicher gelungen, Glukuronsäure durch Oxydation der Glukose zu erhalten, die nur um 1 Sauerstoffatom weniger und um 2 Wasserstoffatome mehr besitzt.

Neuberg,<sup>1</sup> der in neuerer Zeit zahlreiche Darstellungsweisen von Carbonylsäuren, welche der Glukuronsäure isomer oder homolog sind, aus Kohlehydraten aufgefunden hat,<sup>1</sup> beobachtete, daß bei der Oxydation des Traubenzuckers mit Salpetersäure ( $s = 1.15$ ) auch eine Carbonylsäure der 6. Kohlenstoffreihe auftritt, die viel Ähnlichkeit mit der Glukuronsäure besitzt, konnte aber ihre Konstitution noch nicht feststellen. Ich habe in einer ausführlichen Arbeit über den Zerfall der Zuckerarten<sup>2</sup> berichtet, daß bei der Oxydation von Saccharose und Maltose in verdünnter, schwach alkalischer, beziehungsweise neutraler Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd bei 37° eine Säure entsteht, welche die Tollens'sche Reaktion mit Naphthoresorcin und die Bial'sche Orcinprobe liefert. Diese Reaktionen sind indes nicht eindeutig<sup>3</sup> und ich habe ja auch bei der Oxydation der Arabinose das Auftreten einer Säure beobachtet, welche die oben erwähnten Reaktionen gab und nicht mit Glukuronsäure identisch sein konnte. Nur bei der Maltose gelang es mir damals, das Calciumsalz der Säure in genügender Menge darzustellen und zu analysieren. Der gefundene Wert stimmte mit dem für glukuronsaures Calcium berechneten gut überein, die Ermittlung der Konstitution mußte ich jedoch einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Jetzt bin ich nun in der Lage, mitzuteilen, daß sich Glukuronsäure durch Oxydation von Glukose in verdünnter (zweiprozentiger) wässriger neutraler Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd bei 37° synthetisch gewinnen läßt.

Daß Glukuronsäure erhalten wird, habe ich durch die Darstellung des *p*-Bromphenylhydrazinderivates, dessen Eigenschaften mit den von Neuberg<sup>4</sup> angegebenen sehr gut über-

<sup>1</sup> Biochem. Zeitschrift, 7, 527 (1908); 13, 305 (1908); 17, 270 (1909); 24, 440 (1910); 27, 227 (1910), und 28, 355 (1910).

<sup>2</sup> Biochem. Zeitschrift, 29, 152 (1910).

<sup>3</sup> Neuberg, Biochem. Zeitschrift, 13, 148 (1908), und 24, 436 (1910).

<sup>4</sup> Ber., 32, 2395, 3384, 3388.

einstimmen, und durch die Oxydation zu Zuckersäure bewiesen. Ferner gab die isolierte Säure die Reaktionen von Tollens, Bial und Goldschmiedt<sup>1</sup> und lieferte auch, nach Tollens mit Salzsäure ( $s = 1.06$ ) destilliert, Furfurol.

Die Ausbeute ist allerdings keine gute zu nennen, was bei der geringen Widerstandskraft der Glukuronsäure gegenüber Oxydation und den Schwierigkeiten bei der Reindarstellung der Säure nicht verwunderlich ist. Sehr wichtig ist darum die genaue Einhaltung der angegebenen Bedingungen, da man sonst nur sehr wenig Glukuronsäure erhält.

Ich behalte mir aber weitere Versuche zur Erhöhung der Ausbeute vor.

## Experimenteller Teil.

### Allgemeiner Vorgang.

Die Darstellung der Glukuronsäure erfolgte nach zwei Methoden, von denen das Verfahren II empfehlenswerter erscheint.

#### I.

15 l einer zweiprozentigen Lösung chemisch reiner Dextrose (Kahlbaum) wurden in drei Flaschen zu 5 l verteilt, mit je 100 cm<sup>3</sup> zwölfprozentigem (Volumprozent) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pro Flasche versetzt und 144 Stunden (6 Tage und 6 Nächte) bei 37° C. stehen gelassen. Nach je 24 Stunden wurde der Wasserstoff-superoxydzusatz erneuert.

Diese Versuchsbedingungen haben sich als die vorteilhaftesten herausgestellt. In mehreren Versuchen wurde nämlich der Verlauf der Oxydation mittels der Tollens'schen Reaktion mit Naphthoresorcin verfolgt. Die Färbung war bereits nach 72 Stunden intensiv und erreichte nach 144 Stunden ihr Maximum, indem sie bei längerer Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd zu verblassen begann.

<sup>1</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, 65, 390.

<sup>2</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. 56.



Nach 144 Stunden wurde nun die Lösung neutralisiert, das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd mit Platinmohr zerstört, die unveränderte Dextrose mit Hefe bei 37° vergoren und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Dann wurde Ammoniak und eine konzentrierte Lösung von Bleiessig zugesetzt. Das ausgefallene Bleisalz wurde gründlich mit Wasser von 70 bis 80° C. ausgewaschen, hierauf in 1½ l Wasser von 70 bis 80° C. suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. H<sub>2</sub>S wurde so lange eingeleitet, bis die Suspension auch nach zweistündigem Stehen noch deutlich nach Schwefelwasserstoff roch. Das Bleisulfid wurde abfiltriert und auf der Nutsche mit Wasser von 70 bis 80° gewaschen. Die vereinigten Filtrate (zirka 2 l) wurden unter vermindertem Druck bei 40° auf zirka 30 cm<sup>3</sup> eingengt.

## II.

15 l einer zweiprozentigen Lösung einer Dextrose (Kahlbaum) wurden bis zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds durch Platinmohr genau so behandelt, wie bei I beschrieben. Alsdann wurde die Glukuronsäure durch basisches Bleiacetat gefällt, und zwar wurde Bleiessig so lange zugesetzt, als noch eine Fällung erfolgte. Durch fünfmaliges Dekantieren mit je 5 l destillierten Wassers wurde das Bleisalz gereinigt, wobei das Absetzen des Niederschlages jedesmal zirka 2 bis 4 Tage dauerte. Hierauf wurde der Niederschlag in zirka 1½ l Wasser suspendiert, auf 70 bis 80° C. erwärmt und zur Zerlegung des Bleisalzes Schwefelwasserstoff so lange eingeleitet, bis selbst nach zweistündigem Stehen die Suspension noch stark nach Schwefelwasserstoff roch. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser (70 bis 80°) ausgewaschen und Filtrat samt Waschwasser (zirka 2 l) im Vakuum bei 40° C. bis auf zirka 30 cm<sup>3</sup> eingengt.

Diese konzentrierte Lösung erwies sich als vollkommen frei von Dextrose.

### Darstellung der Parabromphenylhydrazinverbindung.

Die nach Verfahren II erhaltene konzentrierte wässerige Lösung von Glukuronsäure diente zur Darstellung des *p*-Brom-

phenylhydrazinderivates nach der Vorschrift von C. Neuberg.<sup>1</sup> Verwendet wurde *p*-Bromphenylhydrazinchlorhydrat von Kahlbaum, das durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure gereinigt wurde. Die wässrige Lösung der Glukuronsäure wurde zu einer Lösung von 5 g *p*-Bromphenylhydrazinchlorhydrat und 6 g Natriumacetat in heißem Wasser hinzugefügt und auf kochendem Wasserbade zirka 20 Minuten stehen gelassen. Die abgeschiedenen gelbbraunen Flocken wurden abfiltriert. Die Mutterlauge schied beim Stehen auf dem Wasserbade wieder Flocken ab. Diese wurden mit den ersten vereinigt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Mit absolutem Alkohol digeriert, gewann das Produkt ein reineres Aussehen und schmolz, auf Ton abgepreßt, bei 200°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus 60prozentigem Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 229°.² Von einer weiteren Reinigung wurde mit Rücksicht auf die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge abgesehen.

0.170 g *p*-Bromphenylhydrazinderivat wurden in einer Mischung von 4 cm³ Pyridin und 6 cm³ Alkohol gelöst, so daß eine 1.7prozentige Lösung erhalten wurde. Diese zeigte im 100 mm-Rohr bei Natriumlicht im Halbschattenapparat

$$\alpha = -6.15^\circ;$$

daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D^{20} = -362^\circ,$$

während Neuberg für das Parabromphenylhydrazinderivat der Glukuronsäure  $[\alpha]_D^{20} = -369^\circ$  angibt. Da für eine Verbrennung die restliche Quantität des *p*-Bromphenylhydrazinderivates nicht ausreichte, so wurde nach dem beschriebenen Verfahren II neuerdings aus 15 l einer zweiprozentigen Dextrose-lösung Glukuronsäure dargestellt und in die Parabromphenylhydrazinverbindung übergeführt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 60prozentigem Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 231°.

<sup>1</sup> Ber., 32, 2395 und 3384 bis 3388.

<sup>2</sup> Neuberg gibt 236° an.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1562 g Substanz lieferten 0·2161 g CO<sub>2</sub> und 0·0648 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1604 g Substanz lieferten 10·1 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 757 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> Br
C .....	37·53	37·78
H .....	4·64	4·49
N .....	7·21	7·37

### Oxydation zur Zuckersäure.

10 cm<sup>3</sup> der konzentrierten Lösung der nach Verfahren I gewonnenen Glukuronsäure, die unter sonst gleichen Umständen wie oben, aber aus 6000 cm<sup>3</sup> einer zweiprozentigen Dextroselösung durch 336stündiges Stehenlassen bei 37° mit Wasserstoffsuperoxyd und schließliches Einengen auf 20 cm<sup>3</sup> unter vermindertem Druck erhalten worden war,<sup>1</sup> wurden mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 4 g Brom in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 4 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt in einer Glasschale auf dem Wasserbad auf zirka 5 cm<sup>3</sup> eingedampft, mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und abermals auf 5 cm<sup>3</sup> eingedampft. Durch Zusatz von Bariumhydroxyd wurde das basische Bariumsalz der Zuckersäure dargestellt, abgesaugt und mit Bariumhydroxydlösung so lange gewaschen, bis im ablaufenden Waschwasser kein Halogen mehr nachweisbar war. Das basische Bariumsalz wurde mit konzentrierter Ammoncarbonatlösung versetzt, zirka eine Viertelstunde erhitzt und das klare Filtrat, das nun das Ammonsalz enthielt, auf dem Wasserbad auf zirka 10 cm<sup>3</sup> eingedampft, mit Wasser verdünnt und wieder auf zirka 5 cm<sup>3</sup> eingengt. Aus dieser konzentrierten Lösung schied konzentrierte Silbernitratlösung ein Silbersalz ab, das abfiltriert, mit

<sup>1</sup> Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß unter den beschriebenen Versuchsbedingungen das Auftreten von Zuckersäure nicht konstatiert werden konnte.



wenig Wasser und Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

0·2158 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·1108 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für</u> <u><math>C_6H_8O_8Ag_2</math></u>
Ag .....	51·37	50·92



# Über eine Synthese von linearem Diphtaloylbenzol

(I. Mitteilung)

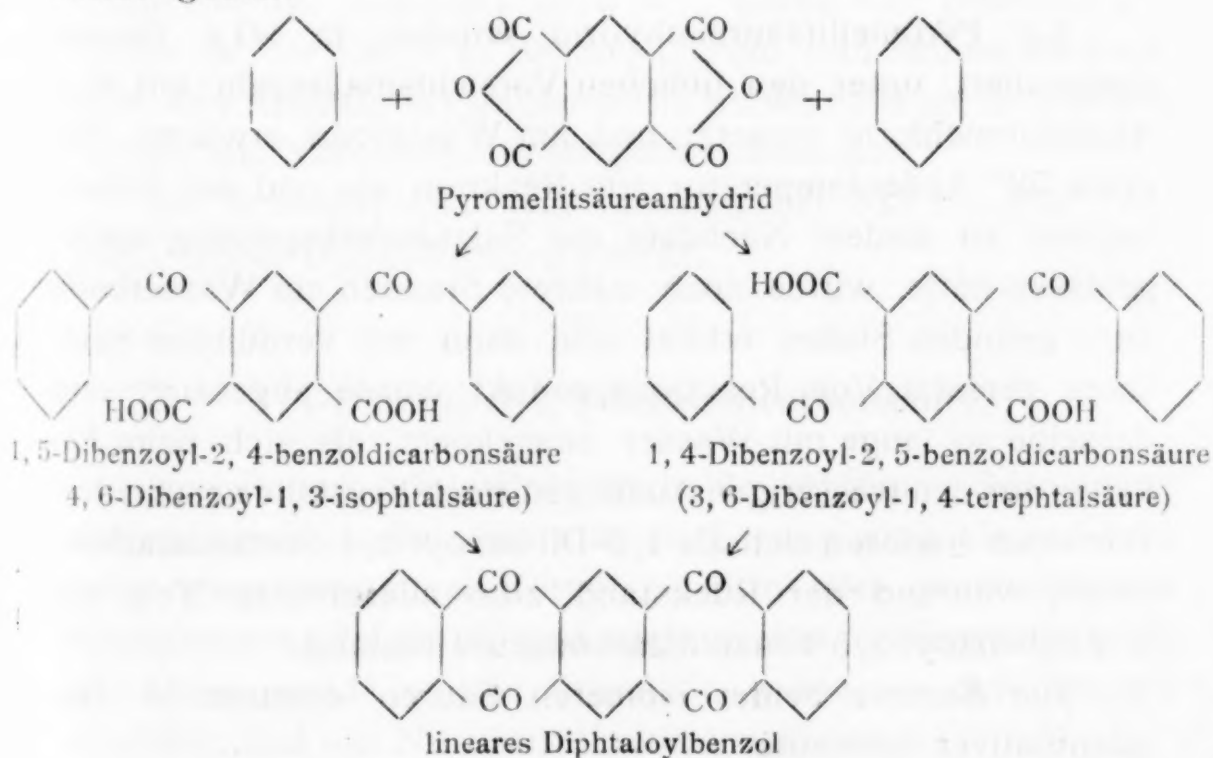
von

Ernst Philippi.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1911.)

Aus Phtalsäureanhydrid und Benzol entsteht bei der Friedel-Craft'schen Reaktion bekanntlich *o*-Benzoylbenzoesäure, die sich durch Wasserabspaltung zu Anthrachinon kondensieren läßt. Ich untersuchte, ob die Reaktion bei Pyromellitsäureanhydrid analog verläuft und ob man dadurch zu einem System von fünf linear aneinandergelagerten Benzolringen gelangen könne. Es war zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Pyromellitsäureanhydrid und überschüssiges Benzol zwei isomere Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren entstehen würden, die aber dann bei der Ringschließung den gleichen Körper, nämlich lineares Diphtaloylbenzol geben:





Dies ist tatsächlich der Fall. Bei der Aluminiumchlorid-kondensation entstehen zwei Säuren, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Nitrobenzol trennen lassen; wie die Elementaranalyse zeigte, sind dieselben isomer. Die höher schmelzende und weniger lösliche Säure lieferte unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom über Kalk destilliert *p*-Dibenzoylbenzol, infolgedessen ist sie 1,4-Dibenzoyl-2,5-benzoldicarbonsäure.

Bei der Kondensation mittels konzentrierter Schwefelsäure entsteht aus beiden isomeren Säuren lineares Diphtaloylbenzol. Dasselbe ist, ähnlich wie das Anthrachinon, sehr beständig: bis 370° erhitzt, bleibt es unverändert, bei noch höherer Temperatur sublimiert es in gelben Nadeln. Vom Anthrachinon unterscheidet es sich durch eine wichtige Eigenschaft: während Anthrachinon zwar »küpt«, aber Baumwolle nicht anfärbt — unter »küpen« verstehe ich hier die Eigenschaft des Anthrachinons und seiner Derivate, mit alkalischem Hydrosulfit dunkel gefärbte Lösungen zu geben —, färbt der neue Körper Baumwolle bereits an und ist dasselbe von Derivaten desselben, die auxochrome Gruppen enthalten, um so mehr zu erwarten.

#### Kondensation mittels Aluminiumchlorid.

5 g Pyromellitsäureanhydrid wurden, in 90 g Benzol suspendiert, unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt und am Wasserbad erwärmt. Bei etwa 53° Außentemperatur tritt Reaktion ein und das Benzol beginnt zu sieden. Nachdem die Salzsäureabspaltung nachgelassen hatte, wurde noch mehrere Stunden am Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt und dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Vom Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und dasselbe so lange mit Wasser ausgekocht, als sich beim Erkalten aus den wässerigen Auszügen noch Krystalle abschieden. Dieselben erwiesen sich als 1,5-Dibenzoyl-2,4-benzoldicarbonsäure, während der Rückstand zum allergrößten Teil aus 1,4-Dibenzoyl-2,5-benzoldicarbonsäure bestand.

Die Summe beider isomeren Säuren entsteht in fast quantitativer Ausbeute.

**1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure.**

Die beim Erkalten der wässrigen Auszüge erhaltenen Krystalle wurden zur weiteren Reinigung in verdünnter Soda gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

0·1433 g Substanz gaben 0·3715 g CO<sub>2</sub> und 0·0505 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
C .....	70·70	70·59
H .....	3·94	3·77

0·3250 g Substanz entsprachen 17·11 cm<sup>3</sup> n/10-NaOH, während für C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub> 17·37 cm<sup>3</sup> berechnet waren. Indikator Phenolphthalein.

Die Substanz bildet ein weißes Krystallpulver, das in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigester leicht, in siedendem Eisessig mittelschwer löslich ist, kaltes Nitrobenzol nimmt wenig, siedendes etwa 5% davon auf, praktisch unlöslich ist die Säure in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus Eisessig krystallisiert die Substanz träge in schönen Nadeln, aus Nitrobenzol in länglichen Blättchen.

Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 263 bis 264° (unkorr.), wobei Dunkelfärbung eintritt.

**1, 4-Dibenzoyl-2, 5-benzoldicarbonsäure.**

Das Rohprodukt wurde in heiße verdünnte Sodalösung aufgenommen, wobei fast alles in Lösung ging, bis auf etwa 0·2 g eines rotbraunen Körpers, der in allen gebräuchlichen Solvenzien unlöslich ist und nicht weiter untersucht wurde. Die Säure wurde wieder ausgefällt, wobei sie sich amorph abschied, und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.1192 g Substanz gaben 0.3084 g CO<sub>2</sub> und 0.0429 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
C .....	70.56	70.59
H .....	4.02	3.77

0.2509 g wurden in 19.70 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -NaOH gelöst und mit  $\frac{n}{10}$ -HCl zurücktitriert, wobei 6.1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -HCl verbraucht wurden.

Zur Neutralisation berechnet 13.41 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -NaOH, gefunden 13.60 cm<sup>3</sup>. Indikator Phenolphthalein.

Ebenso wie ihre Isomere ist die Säure in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigester leicht löslich, praktisch unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. In siedendem Nitrobenzol ist sie weniger löslich als ihre Isomere und krystallisiert daraus in schönen länglichen, lanzettförmigen Blättchen. Aus Eisessig erhält man lange feine Nadeln.

F. P. oberhalb 295° erweicht die Substanz und schmilzt unscharf bei 307 bis 309° (unkorr.).

Bei der Kalkdestillation in Wasserstoffatmosphäre bei 18 bis 22 mm Druck entsteht *p*-Dibenzoylbenzol<sup>1</sup> vom Schmelzpunkt 158.5 bis 160°.

#### Kondensation der beiden isomeren Säuren zu Diphtaloylbenzol.

Da die Kondensation der beiden Säuren vollkommen gleich verläuft und die entstehenden Produkte identisch sind, genügt es, den Verlauf der Reaktion einmal zu beschreiben.

0.6 g der Substanz wurden in 20 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in einem Erlenmeyer-Kolben bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr etwa 5 Stunden auf 92 bis 94° erhitzt. Die Lösung ist erst gelb, färbt sich aber bald dunkelbraunrot. Nach dem Erkalten wurde in etwa das zehnfache Volum kalten Wassers gegossen und filtriert. Der Niederschlag

<sup>1</sup> B., 9, 31, B., 19, 1847.



besteht im wesentlichen aus Diphtaloylbenzol, dem aber auch noch Sulfosäuren, unveränderte sowie vielleicht auch halbkondensierte Substanz beigemischt sind. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, wurde das Rohprodukt wiederholt mit Wasser und dann auch mit Soda ausgekocht so lange, bis die Filtrate mit alkalischem Hydrosulfit keine Küpe mehr lieferten. Die zuerst erhaltenen, von den Nebenprodukten herrührenden Küpen färbten Baumwolle nicht an.

### Lineares Diphtaloylbenzol.

Das mit Wasser und verdünnter Sodalösung ausgekochte Produkt, das etwa 0.35 g wog, wurde durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol (etwa 20 cm<sup>3</sup>) gereinigt. Man erhält die Substanz auf diese Weise in feinen gelblichen, oft zu Büscheln vereinigten Nadeln; aus Eisessig, in dem sich Diphtaloylbenzol nur sehr wenig löst, erhält man ebenfalls Nadeln. In allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es praktisch unlöslich.

Bis 370° erhitzt, bleibt die Substanz unverändert, bei noch höherer Temperatur sublimieren gelbe Nadeln.

Mit alkalischem Hydrosulfit liefert Diphtaloylbenzol eine tief dunkelrote Küpe, die sich sehr leicht oxydiert. Baumwolle wird zuerst grün gefärbt, das aber sofort in Dunkelblau übergeht, dieses färbt sich an der Luft sehr langsam rosarot in einer nicht gerade schönen Nuance.

- I. 0.1058 g der aus 1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure dargestellten und aus Nitrobenzol umkrystallisierten Substanz gaben 0.3041 g CO<sub>2</sub> und 0.0314 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1105 g der aus 1, 4-Dibenzoyl-2, 5-benzoldicarbonsäure dargestellten und aus Eisessig umkrystallisierten Substanz gaben 0.3168 g CO<sub>2</sub> und 0.0330 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>
	I.	II.	
C .....	78.39	78.19	78.11
H .....	3.32	3.34	2.98

Die Arbeit wird fortgesetzt.



## Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Crafts'schen Reaktion

von

Ottokar Halla.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1911.)

In Fortsetzung der Arbeiten Goldschmiedt's und seiner Schüler<sup>1</sup> über isomere *o*-Ketonsäureester wurde mir von Prof. Goldschmiedt der Auftrag erteilt eine neue Ketonsäure durch Kondensation von Xanthon und Phtalsäureanhydrid mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaktion herzustellen.

Versuche, die in dieser Richtung unter Benützung verschiedenartiger Lösungsmittel, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Toluol und Xylol, unternommen wurden, führten alle zu einem negativen Resultate. Wenn im nachstehenden dennoch ein kurzer Bericht über diese Versuche erstattet wird, so ist hierfür eine Beobachtung veranlassend, die mit Rücksicht auf die Mitteilung von Heller und Schülke »Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion«<sup>2</sup> einiges Interesse beansprucht. Die genannten Forscher berichten über Kondensationsprodukte von Phtalsäureanhydrid mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Benzol oder Toluol als Lösungsmittel. Sie konnten zeigen, daß Naphtalin, in Benzol gelöst, mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt phtaloyliert wird und daß im Reaktionsprodukte nur Spuren von Benzoyl-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 4034 (1903); Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904) und 28, 411 (1907).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 41, 3627 (1908).



benzoesäure nachweisbar waren. Da unter sonst gleichen Umständen Benzol und Phtalsäureanhydrid bei Abwesenheit von Naphtalin quantitativ zu Benzoylbenzoesäure kondensiert wird, ziehen Heller und Schülke den Schluß, daß bei obigen Reaktionen Benzol nicht lediglich als Lösungsmittel wirkt, sondern vielmehr als Reaktionsüberträger aufzufassen ist in dem Sinne, daß primär Benzol in Umsetzung tritt und dann aus dem Komplex durch Naphtalin verdrängt wird. Heller und Schülke haben dies Verfahren zum Patente angemeldet.

Bei Durchsicht der Literatur wurde gefunden, daß Benzol als Lösungsmittel bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion schon früher angewendet worden ist. So haben Bistrzycki und Schepper<sup>1</sup> Hemipinsäureanhydrid mit Anisol und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Benzol zu Trimethoxybenzoylbenzoesäure kondensieren können; die genannten Forscher unterließen es allerdings, auf das Bemerkenswerte dieser Reaktionen aufmerksam zu machen.

Bei einem Versuche, der in der Absicht unternommen wurde, Xanthon und Phtalsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel zu kondensieren, machte ich die Beobachtung, daß das Umsetzungsprodukt neben Benzoylbenzoesäure auch Toluybenzoesäure enthielt; Xanthon war, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, nicht in Reaktion getreten. Das Entstehen von Toluybenzoesäure war dem Umstande zuzuschreiben, daß das zu meinen Versuchen verwendete Benzol geringe Mengen Toluol enthielt.

5 g reines Xanthon wurden mit der äquivalenten Menge Phtalsäureanhydrid gemischt, mit zwei Liter trockenem Benzol übergossen und am Wasserbade unter Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In die gut suspendierte Masse wurde in kleinen Portionen 10 g frisch bereitetes Aluminiumchlorid eingetragen und unter häufigem Durchschütteln mehrere Stunden erwärmt bis die Entwicklung von Salzsäure beendet war. Die Hauptmenge des Benzols wurde abdestilliert und nach dem Erkalten die benzolische Lösung von dem abgeschiedenen Reaktionsprodukte durch Abgießen getrennt. Das Produkt, welches ein

<sup>1</sup> Berl. Ber., 41, 3027 (1908).

harzartiges Aussehen hatte, wurde mit eisgekühltem Wasser und Salzsäure zersetzt, der entstandene Niederschlag, nach Auswaschen mit Wasser, mit verdünnter Sodalösung digeriert. Die sodaalkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei eine harzige Abscheidung erfolgte, die nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Bei näherer Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde festgestellt, daß dasselbe aus einem Gemisch von Benzoylbenzoesäure und Toluybenzoesäure bestand. Aus der von dem festen Reaktionsprodukte abgossenen benzolischen Lösung konnten durch Schütteln mit Sodalösung noch geringe Mengen von Benzoyl- und Toluybenzoesäure gewonnen werden.

Bezüglich des Schmelzpunktes der Toluybenzoesäure möchte ich noch bemerken, daß die diesbezüglichen Angaben in der Literatur voneinander abweichen. So gibt Friedel-Crafts<sup>1</sup> einen Schmelzpunkt von  $146^{\circ}$  an, Limpricht,<sup>2</sup> der die Säure über das Bariumsalz und durch wiederholtes Umkrystallisieren reinigt, findet den Schmelzpunkt bei  $139^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$ . Auch mir war es nicht möglich, trotz wiederholter fraktionierter Krystallisation aus Toluol einen höheren Schmelzpunkt der Toluybenzoesäure als  $140^{\circ}$  zu erreichen, und dürfte vielleicht den Angaben von Friedel-Crafts ein Druckfehler zugrunde liegen.

Das Ergebnis des vorstehenden Versuches veranlaßte mich, die Einwirkung von Lösungen verschiedener Konzentration von Toluol in Benzol auf Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid näher zu studieren.

Verwendet wurden Lösungen, welche 10, 5, 3, 1 und  $0.5\%$  Toluol enthielten, und es zeigte sich, daß in allen Fällen bei Zusatz einer dem Toluol äquivalenten Menge Phtalsäureanhydrid unter sonst gleichen Bedingungen fast ausschließlich Toluybenzoesäure entstand. Wenn man nach einer Erklärung dieser auffallenden Erscheinung fragt, so drängt sich zunächst die Annahme auf, welche Heller und Schülke bei ihrer Synthese der Naphtoylbenzoesäure gemacht haben. Hiernach

<sup>1</sup> Ann. chim. phys. [6], 14, 447 (1888).

<sup>2</sup> Liebig's Annalen, 299, 300 (1898).

müßte im ersten Stadium der Reaktion Benzol in den Komplex eintreten und dann in weiterem Verlaufe derselben durch Toluol verdrängt werden. Um für diese Erklärung eine experimentelle Grundlage zu schaffen, wurde Benzoylbenzoesäure mit einem Gemisch von Toluol und Benzol unter Zusatz von Aluminiumchlorid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, in dem Reaktionsprodukte konnte keine Spur Toluybenzoesäure nachgewiesen werden. Ferner wurde Benzol und Phtalsäureanhydrid unter Zusatz von Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht, das Produkt nach Entfernung des überschüssigen Benzols, das noch geringe Mengen Phtalsäureanhydrid gelöst enthielt, mit einer Mischung von Toluol und Benzol unter neuerlichem Zusatz von Aluminiumchlorid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, aber auch in diesem Falle konnte beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes in der gewohnten Weise keine Spur von Toluybenzoesäure aufgefunden werden. Die Annahme, daß Toluybenzoesäure aus Benzoylbenzoesäure, beziehungsweise der Aluminium enthaltenden komplexen Verbindung durch Verdrängung entstehen könnte, muß demnach fallen gelassen werden.

Die Bildung der Toluybenzoesäure erfolgt demnach primär auch bei Gegenwart eines großen Überschusses von Benzol und findet in der leichteren Substituierbarkeit des alkylierten Benzolkernes ihre Erklärung. Damit im Zusammenhang steht wohl auch die orientierende Wirkung, welche Alkylgruppen auf den Eintritt von Substituenten in den Benzolkern ausüben.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem sehr verehrten Herrn Lehrer, Prof. Goldschmiedt, für die Anleitung und Unterstützung meinen Dank auszusprechen, so wie ich auch Prof. Kirpal für die werktätige Hilfe zu Dank verpflichtet bin.



## Zur Chemie des Polyporus frondosus Fl. Dan.

(vorläufige Mitteilung)

von

**M. Bamberger** und **A. Landsiedl.**

Ausgeführt im Laboratorium für allgemeine Experimentalchemie an der  
k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Aus dem weingeistigen Auszug des frischen Pilzes konnte durch Fällung mittels Ammoniak eine basische stickstoffhaltige Substanz abgeschieden werden, die gereinigt ein weißes feinkrümeliges Pulver darstellt, das sich beim Erhitzen auf dem Platinblech bräunt und unter Hinterlassung schwer verbrennlicher Kohle zersetzt, ohne vorher zu schmelzen.

Die Substanz, welche nicht krystallisiert erhalten werden konnte, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Essigsäure, Petroläther und Benzol, dagegen leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, mit denen sie zum Teil sehr gut krystallisierende Salze bildet. So scheidet sich das Chlorhydrat beim langsamen Verdunsten der salzsauren Lösung in schönen, wasserhellen, rektangulären Säulen und quadratischen Tafeln aus. Ähnliche Krystallformen zeigt das Bromhydrat.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrates gibt mit Pikrinsäure ein in derben Spießen anschließendes Pikrat und mit Platinchlorid ein körnig sich ausscheidendes Platinsalz. Ein Goldsalz konnte bisher nicht erhalten werden.

Besonders charakteristisch ist das Sulfat, das aus der Lösung der Substanz in heißer verdünnter Schwefelsäure in feinen glasglänzenden Nadeln sich abscheidet.

Das sehr leicht lösliche Nitrat bildet eine strahlig krystallinische Masse.

Gegenüber der Einwirkung von Wärme zeigt der Körper eine bemerkenswerte Beständigkeit. Proben des Chlorhydrates und Sulfates begannen erst über 300° C. sich merklich zu bräunen.

Da nur sehr wenig Material zur Verfügung stand, waren wir nicht in der Lage, eine Elementaranalyse vorzunehmen, und müssen wir die nähere Identifizierung der Verbindung einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Herrn Hofrat Dr. K. Toldt, der die Güte hatte, uns einige Exemplare des als Speise geschätzten Pilzes zur Verfügung zu stellen, gestatten wir uns, an dieser Stelle den verbindlichsten Dank zum Ausdrucke zu bringen.

## Die Bestimmung des Absolutwertes der Viskosität bei Silikatschmelzen

von

C. Doelter, k. M. k. Akad., und H. Sirk.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Die Frage nach der Viskosität von Silikatschmelzen ist von größter Bedeutung für die Kenntnis der Zeit, innerhalb welcher die Gleichgewichtszustände sich in diesen einstellen. Die Viskosität beeinflusst so nicht nur den Schmelzprozeß, die Dissoziation und Unterkühlung, sondern kann auch das Krystallisationsvermögen und die Krystallisationsgeschwindigkeit der Schmelzen wesentlich verändern.<sup>1</sup> Eine quantitative Bestimmung der Viskosität von Silikatschmelzen ist daher von größter Wichtigkeit. Leider versagen hier die gewöhnlichen leicht ausführbaren Methoden der physikalischen Chemie, die Messung der Ausflußgeschwindigkeit aus engen Röhren. Früher glaubte man, aus der Möglichkeit, aus einer Schmelze dünne Fäden zu ziehen, auf deren Viskosität schließen zu können, was aber, wie Tammann<sup>2</sup> zeigte, nicht einwandfrei ist, weil dabei auch das Krystallisationsvermögen der betreffenden Substanz eine Rolle spielt. Daher hat der eine von uns<sup>3</sup> durch Beobachtung der Tiefe des Einsinkens eines 165 g schweren Platinstiftes die Zähigkeit von Silikatschmelzen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur angenähert bestimmt und dies-

<sup>1</sup> Siehe auch die interessante Zusammenstellung von R. Freis: Schmelzlösungen der Silikate. 10. Jahresbericht des Elisabeth-Kommunal-Obergymnasiums in Lundenburg.

<sup>2</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, 1904, Nr. 36.

<sup>3</sup> C. Doelter, Sitzber. der kais. Akad. der Wiss., 1905, Bd. 114, p. 529.



bezügliche Kurven konstruiert. Hierauf bestimmte E. Greiner<sup>1</sup> in seiner wichtigen Arbeit »Über die Abhängigkeit der Viskosität in Silikatschmelzen von ihrer chemischen Zusammensetzung« an diesem Material Viskositäten, indem er die Geschwindigkeit maß, mit der ein Platinstab durch eine bekannte Kraft aus der Schmelze herausgezogen wird.

Diese Methoden gaben aber ausschließlich Werte, die nur den Vergleich von Beobachtungen desselben Forschers ermöglichten. Um jedoch die von verschiedenen Forschern an verschiedenen Materialien bei verschiedenen Temperaturen angestellten Messungen vergleichen zu können, erscheint die Anwendung einer Methode notwendig, die gestattet, die Viskosität der Schmelze in absolutem Maße auszudrücken.

#### Verwendetes Material.

Wir versuchten zunächst diese Aufgabe an verschiedenen gesteinsbildenden Mineralien zu lösen, aber ohne Erfolg. Da im Temperaturbereich von 1400° der von uns verwendete elektrische Ofen infolge der Reaktion der Platinheizspirale mit ihrer Schamotteunterlage binnen kurzer Zeit unbrauchbar wurde, so konnten nur Temperaturen erreicht werden, bei denen verschiedene Mineralien, wie z. B. Labrador, zu zähflüssig waren, um eine Bestimmung der Viskosität zu gestatten. Andere Silikate, wie z. B. Hornblende sowie auch Schmelzen von Lithiumsilikat, griffen wieder bei hohen Temperaturen das verwendete Gefäßmaterial (Marquardt'sche Masse) so rasch an, daß an eine Messung nicht zu denken war, während z. B. Bleisilikat die Platinbestandteile unseres Apparates angriff. Für viele von den erwähnten Silikaten hoffen wir jedoch später durch Verwendung von Platin als Gefäßmaterial Messungen anstellen zu können. Nach diesen mühevollen und langwierigen Vorversuchen fanden wir endlich im künstlichen Diopsid ein Material, das, wie sich nachträglich zeigte, weder die Wänden unseres Gefäßes noch die Platinbestandteile unseres Apparates angriff. Trotzdem wurden wir auch bei diesem

---

<sup>1</sup> E. Greiner, Inauguraldissertation, Jena, 1907.

Material durch die früher angedeuteten Schwierigkeiten zu möglichst raschem Arbeiten bei unseren Messungen gedrängt.

Der eine von uns<sup>1</sup> hat seinerzeit gelegentlich einer Studie über Diopsid ein im Staate Newyork gefundenes Exemplar dieses Minerals analysiert, das keine fremden Beimengungen zeigte.

Die Analyse ergab:

52.79.....	SiO <sub>2</sub>
1.45.....	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.62.....	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5.02.....	FeO
24.91.....	CaO
16.09.....	MgO
100.88	

Nach dieser Analyse wurde von E. Dittler ein Kunstprodukt aus den wasserfreien getrockneten Carbonaten von Kalk, Magnesia, Eisen und wasserfreier Tonerde und Kieselsäureanhydrid hergestellt. Das Eisenoxyd wurde dabei als Ferrooxyd berechnet. Das Gemenge wurde im Kohlenofen bis zur Dünnschmelze geschmolzen und langsam abkühlen gelassen. Die optische Untersuchung ergab 2 bis 3 *mm* große Krystalle mit einer Auslöschungsschiefe  $C_r = 38^\circ$ , also Diopsid. Glas war keines vorhanden.

#### Versuchsmethode, Messungen.

In seiner wichtigen, im Jahre 1907 erschienenen Arbeit über Zähigkeitsmessungen bei hohen Temperaturen hat K. Arndt<sup>2</sup> eine Methode ausgearbeitet, um die Viskosität von Schmelzen in absolutem Maße zu bestimmen, und wandte sie auf Schmelzen von Borsäureanhydrid, Natriummetaphosphat und deren Gemenge an. Die Methode Arndt's war in großen Zügen folgende: Er maß die durch die Viskosität bedingte Geschwindigkeit, mit der ein kugelförmiger Platinkörper, der

<sup>1</sup> C. Doelter, Tschermak's Min.-petr. Mitt., I, 1878, p. 55.

<sup>2</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, 1907, Bd. 13, p. 578.

an einem Platindraht aufgehängt war, in der Schmelze sank. Der Platindraht hängt an einem Kokonfaden, der an dem oberen Teil der Peripherie eines leicht beweglichen Rädchens befestigt ist, an der er sich beim Steigen oder Sinken des Platinkörpers auf- oder abrollt. Auf der anderen Seite der Peripherie des Rädchens ist in gleicher Weise ein Schälchen befestigt, auf das Gewichte aufgelegt werden können. An dem Rädchen ist durch ein an diesem befestigtes Gegengewicht ausbalanciert ein leichter Zeiger angebracht, der über einer Skala spielt, wodurch die Zeit, die der Fallkörper zum Sinken durch die zwei verschiedenen Marken auf der Skala entsprechende Fallstrecke braucht, leicht gemessen werden kann. Die Verwendung des Apparates zu Viskositätsmessungen beruht auf der durch die Theorie nahegelegten und von Arndt experimentell bewiesenen Tatsache, daß die Geschwindigkeit, mit der der Fallkörper in der zähen Flüssigkeit sinkt, unter sonst gleichen Umständen proportional dem auf ihn wirkendem Übergewicht ist. Man sieht leicht ein, daß daher die der Fallgeschwindigkeit umgekehrt proportionale Zeit für die bestimmte Fallstrecke, multipliziert mit diesem Übergewicht, das sogenannte »Fallprodukt«, bei Flüssigkeiten gleicher Viskosität gleich groß sein muß, und bei Flüssigkeiten verschiedener Viskosität ist es bis zu niederen Werten der Viskosität dieser proportional, wie Arndt gezeigt hat. Nachdem so das Fallprodukt in der Schmelze gemessen worden war, wurde bei genau gleicher Anordnung des Apparates das Fallprodukt in einer Flüssigkeit, deren Viskosität in C. G. S. bekannt war (Rizinusöl), gemessen und so die Zähigkeit der Schmelze in absolutem Maße bestimmt. Bezüglich weiterer Details verweisen wir auf die Publikation Arndt's. Wir folgten bei unserer Untersuchung der geschilderten Methode mit Ausnahme eines Punktes: Arndt bestimmte nämlich nach einem sinnreichen Verfahren das den Fallkörper treibende Übergewicht, indem er unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Fallgeschwindigkeit bei verschiedenen, das erwähnte Schälchen belastenden Gewichten maß. Da wir aber gezwungen waren, unsere Versuche bei hohen Temperaturen aus den erwähnten Gründen möglichst rasch durchzuführen, erschien



uns diese Methode ungeeignet und wir bestimmten daher das auf den Fallkörper wirkende Übergewicht als das Gewicht der Kugel einschließlich Aufhängevorrichtung ( $3.11\text{ g}$ ) weniger dem Gewichte des Schälchens ( $1.74\text{ g}$ ) samt den eventuell aufgelegten Gewichten weniger dem Auftrieb des eingetauchten Platinfalkörpers. Als solchen verwendeten wir eine kleine Platinkugel von  $6\text{ mm}$  Durchmesser, an der mit einer kleinen Öse ein  $0.2\text{ mm}$  starker Platindraht befestigt war. Die Schmelze befand sich in einem zylindrischen, aus Marquardt'scher Masse von der Berliner Porzellanmanufaktur gefertigten Tiegel. Unten war er durch eine halbkugelförmige Kuppel abgeschlossen. Seine Höhe war  $24.5\text{ cm}$ , sein innerer Durchmesser  $3.2\text{ cm}$ . Dieser Tiegel befand sich in senkrechter Stellung in einem  $38\text{ cm}$  langen elektrischen Vertikalofen von Heräus. Das untere Tiegelende befand sich  $2\text{ cm}$  über der Ofenmitte. Die Schmelze hatte im Tiegel eine Höhe von  $32\text{ mm}$ . Dem Wege des Zeigers zwischen den beiden Marken, an denen die Fallzeit bestimmt wurde, entspricht eine Fallstrecke der Kugel von  $6\text{ mm}$ . Sowohl an deren oberer als an deren unterer Grenze war der Platinkörper einige Millimeter von der Oberfläche der Schmelze beziehungsweise vom Boden des Tiegels entfernt. Der Platindraht führte axial durch den Tiegel. Das Innere des Tiegels war durch Zudecken mit einer kreisförmigen, in der Mitte durchlöcherten Asbestscheibe, durch die der Aufhängedraht des Platinkörpers führte, vor kalten Luftströmen möglichst geschützt worden. Das geschilderte, in Edelsteinlagern leicht bewegliche Rädchen, das uns von Prof. K. Arndt freundlichst zur Verfügung gestellt worden war, wurde ebenso wie die Skala für den Zeiger an einer starken Messingstange, zirka  $20\text{ cm}$  über dem Ofen an zwei schräg gegenüberstehenden Tragsäulen befestigt.

Die Temperaturmessung geschah mittels Thermoelementes (Platin-Platinrhodium), dessen Lötstelle im Zwischenraum zwischen Heizrohr und Tiegelwand sich in der Höhe der eingefüllten Substanz befand, da es sich wegen des verhältnismäßig kleinen Tiegels als ungeeignet herausstellte, das mit einer Porzellanschutzhülle bekleidete Thermoelement in die Schmelze einzuführen. Die Ablesung der Temperatur geschah

unmittelbar an einem für Temperatur geeichten Galvanometer von Siemens und Halske. Von der sonst obligaten Addition der halben Klemmentemperatur zur abgelesenen Temperatur (bei uns zirka  $15^{\circ}$ ) sahen wir ab, da erfahrungsgemäß bei dieser Art der Anbringung des Thermoelementes die Temperatur im Tiegelinnern um ebensoviel niedriger ist.

Da, wie früher erwähnt, der Auftrieb, den der Platinkörper von der Schmelze erfährt, in die Berechnung der Resultate eingeht, so mußte das Volumen des Platinkörpers und die Dichte der Schmelze bestimmt werden. Das Volumen wurde bestimmt, indem der Fallkörper und der Teil des Drahtes, der bei den Messungen in die Schmelze tauchte, gewogen wurde ( $2.44\text{ g}$ ). Aus der Dichte des Platins für Zimmertemperatur ( $21.5$ ) wurde das Volumen des Fallkörpers bei Zimmertemperatur ( $0.133\text{ cm}^3$ ) berechnet. Für die Temperatur unserer Diopsidschmelze (im Mittel  $1290^{\circ}$ ) ist dieses Volumen um zirka  $4\%$  zu vergrößern ( $0.117\text{ cm}^3$ ), mit Rücksicht auf den von Seliwanow<sup>1</sup> bestimmten Ausdehnungskoeffizienten des Platins zwischen  $0$  bis  $1650^{\circ}$ .

Die Dichte der Schmelze wurde nach zwei verschiedenen Methoden bei dieser Temperatur von  $1290^{\circ}$  bestimmt. Zuerst verwendeten wir eine Mohr'sche Wage, bei der als Senkkörper der erwähnte Platinkörper ( $0.117\text{ cm}^3$ ) verwendet wurde. Vorher wurde durch Anbringen entsprechender Gewichte am Wagebalken die Wage ins Gleichgewicht gebracht. Hierauf wurde die Wage am Gestell des Ofens in geeigneter Weise befestigt, so daß der Wagebalken sich zirka  $30\text{ cm}$  ober dem oberen Rande des Ofens befand. Die Aufhängung des Platinkörpers war so gewählt worden, daß er dabei gerade in die Schmelze eintauchte. Durch Verwendung der früher erwähnten Asbestscheibe wurde Wärmestrahlung und Konvektion möglichst eingeschränkt. Um die Wage wieder ins Gleichgewicht zu bringen, mußten am Wagebalken Gewichte angebracht werden, die  $0.33\text{ g}$  entsprachen, was also den Auftrieb auf unsere Kugel bei der Temperatur  $1290^{\circ}$  vorstellt; daraus berechnet sich das spezifische Gewicht des geschmolzenen

<sup>1</sup> Cf. Landolt-Börnstein-Tabellen.

Diopsids zu 2·8. Außerdem wurde zu derselben Bestimmung die Methode der Indikatoren angewandt. Es zeigte sich, daß der Meionit mit der Dichte 2·73 (bei Zimmertemperatur) in der Schmelze im Schweben blieb, während der leichtere Quarz ( $d = 2·6$ ) auf der Oberfläche schwamm und der schwerere Anorthit ( $d = 2·8$ ) untersank. Dies würde einer Dichte der Schmelze von 2·7 entsprechen (mit Berücksichtigung der Wärmeausdehnung des Meionits), doch glauben wir, die vorhin erwähnte Bestimmung der Dichte zu 2·8 als richtiger annehmen zu müssen.

Da wir nun den auf den Fallkörper wirkenden Auftrieb (0·33 g) kennen, so sind alle Bestimmungen gegeben, um das Übergewicht, das unseren Fallkörper sinken läßt, wie eingangs auseinandergesetzt, zu berechnen. Es ergibt sich dieses Übergewicht (in Gramm):

$$\begin{aligned} &= 3·11 - 0·33 - 1·74 - \text{Gewicht auf dem Schälchen} \\ &= 1·04 - \text{Gewicht auf dem Schälchen.} \end{aligned}$$

Das Gewicht auf dem Schälchen wurde aufgelegt, um eine zur Messung geeignete Fallgeschwindigkeit zu erzielen. Denn, während eine zu große Fallgeschwindigkeit schwer zu messen ist, zeigte sich, daß bei zu langsamem Sinken der Kugel Störungen eintreten, die ein Reproduzieren der Resultate erschweren.

Die beigegebene Tabelle, welche die bei verschiedenen Temperaturen an unserer Diopsidschmelze ausgeführten Viskositätsmessungen enthält, zeigt in ihrer zweiten Kolonne das auf das Schälchen gelegte Gewicht, in ihrer dritten das auf die angeführte Weise berechnete, auf den Platinfallkörper wirkende Übergewicht. Die vierte Kolonne enthält die in Sekunden gemessene Zeit, die der Zeiger für den Weg zwischen den zwei Marken auf der Skala brauchte. Sie wurde mit einer Fünftelsekunde zeigenden Stoppuhr bestimmt. Wie Arndt, ließen wir den Fallkörper von einem über dem Anfang der Fallstrecke gelegenen Punkte aus sinken, so daß der Fallkörper auf der ganzen Fallstrecke mit konstanter Geschwindigkeit fiel. Wie man sieht, zeigen die einzelnen bei derselben Temperatur angestellten Versuche große Abweichungen; sie



Temperatur in Celsiusgraden	Gewicht auf dem Schälchen	Übergewicht	Fallzeit		Fallprodukt	Viskosität in C. G. S.
			Einzelne Ab- lesung	Mittelwert		
1300	0·100	0·94	0·6	0·6	0·56	33
			0·6			
			0·6			
			1·8			
			1·6			
			1·2			
			1·6			
			1·6			
1295	0·600	0·44	1·4	1·5	0·66	39
			1·6			
			1·4			
			1·4			
			1·8			
			1·6			
			1·2			
			1·6			
1295	0·100	0·94	0·8	0·7	0·66	39
			0·6			
			1·4			
			1·2			
1290	0·100	0·94	1·2	1·4	1·3	77
			1·2			
			1·6			
			1·6			
			1·4			
			1·8			
			2·0			
			2·0			
1282	0·000	1·04	2·0	1·7	1·8	106
			2·0			
			2·0			
			1·2			
1280	0·100	0·94	1·6	1·9	1·8	106
			2·0			
			2·0			
			2·0			

erklären sich aus der Schwierigkeit, die Schmelze in allen ihren Teilen auf derselben Temperatur zu halten, da sie von oben her durch die kalte Luft trotz der erwähnten Vorsichtsmaßregel abgekühlt wurde, ferner aus dem Umstand, daß die Schmelze am Aufhängedraht des Fallkörpers in unregelmäßiger Weise haftete, sowie aus der Schwierigkeit, die kurzen Fallzeiten genau zu bestimmen. Das Fallen durch Auflegen größerer Gewichte auf das Schälchen zu verzögern, war nicht angezeigt, denn infolge von Störungen wurde dann das Fallen unregelmäßig. Aus den verschiedenen Ablesungen wurde das Mittel genommen und daraus durch Multiplikation mit dem wirkenden Übergewicht das Fallprodukt berechnet (vorletzte Kolonne).

Bei der Temperatur von  $1295^{\circ}$  wurden zwei Serien von Beobachtungen angestellt; bei der einen befand sich auf dem Schälchen ein Gewicht von  $0.600\text{ g}$ , was einem Übergewicht des Fallkörpers von  $0.44\text{ g}$  entsprach, bei der anderen Serie waren  $0.100\text{ g}$  auf dem Schälchen, entsprechend einem Übergewicht von  $0.94\text{ g}$ . Mit diesem mehr als doppelt so großen Übergewicht war die Fallzeit um mehr als die Hälfte verkürzt ( $0.7$  gegen  $1.5$ ) und die beiden Fallprodukte sind gleich groß, so daß sich auch hier wie bei den Versuchen von Arndt zeigt, daß die Fallgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen dem Übergewichte proportional ist. Die hier angeführten Fallprodukte geben uns bereits Relativwerte der Viskositäten. Um aber deren Absolutwerte zu erhalten, wurde das Fallprodukt in Rizinusöl bestimmt. Dieses war in einem Tiegel, der mit dem für die Diopsidschmelze verwendeten identisch war, zu derselben Höhe wie diese eingefüllt worden. Durch Ausmessen der Entfernung zwischen Tiegelrand und Messingskala wurde nun der Fallapparat in derselben Weise wie bei den Versuchen mit Diopsid angebracht. Da, wie wir bestimmten, die Dichte von Rizinusöl bei Zimmertemperatur  $0.96$  ist, so ist wegen des Volumens des Fallkörpers ( $0.113\text{ cm}^3$ ) der auf denselben ausgeübte Auftrieb  $0.11\text{ g}$ . Da bei den Versuchen auf der Wagschale  $1.20\text{ g}$  lagen, so ist nach dem Vorigen das Übergewicht des Fallkörpers  $= 3.11 - 1.74 - 1.20 - 0.11 = 0.06\text{ g}$ . Es wurden nun in derselben Weise wie früher zehn Be-

stimmungen der Fallzeit ausgeführt. Diese ergaben 2·0, 2·2, 2·2, 2·0, 2·2, 2·0, 2·0, 2·2, 2·0, 2·0, im Mittel also 2·1 Sekunden. Das ergibt nach obigem ein Fallprodukt = 0·13. Der Tiegel war bei dieser Messung mehrere Stunden in ein Wasserbad von der Temperatur 23° eingetaucht worden, so daß die Gewähr gegeben war, daß sein Inhalt auch diese Temperatur angenommen hatte. Durch besondere Versuche überzeugten wir uns bei dieser Gelegenheit, daß geringe seitliche Verschiebungen des Fallapparates gegenüber dem Tiegel auf die Fallzeit keinen Einfluß hatten.

Die Viskosität von Rizinusöl beträgt nun nach Kahlbaum und Räber<sup>1</sup> bei 22·6° 7·908, bei 24·8° 6·592 (in C. G. S.), worauf wir für 23° 7·7 als Reibungskonstante des Rizinusöls in C. G. S. interpolieren. Da sich die unter gleichen Bedingungen mit unserem Apparat gemessenen Fallprodukte wie die Zähigkeiten verhalten, so sehen wir, da das Fallprodukt bei Rizinusöl 0·13, daß die Diopsidschmelze bei 1300° zirka fünfmal, bei 1290° zirka zehnmal, bei 1280° hingegen zirka fünfzehnmal so zäh ist wie Rizinusöl.

Wir müssen nun die bei der Schmelze erhaltenen Fallprodukte durch Multiplikation mit  $\frac{7·7}{0·13} = 59$  auf den Wert der

inneren Reibung in C. S. G. umrechnen. Diese Werte sind in der letzten Kolonne unserer Tabelle angeführt. Wie man durch Beachten der in der ersten Kolonne angeführten Temperatur ersieht, nimmt, wie zu erwarten, die Viskosität mit sinkender Temperatur außerordentlich rasch zu. Eine Abnahme der Temperatur von 1300 auf 1280° entspricht einer Verdreifachung der Viskosität.

In einer weiteren Serie von Messungen, die wir aber wegen verschiedener dabei aufgetretenen Störungen nicht für quantitativ einwandfrei halten, suchten wir die Zähigkeit bei noch tieferen Temperaturen zu messen. Es zeigte sich, daß beim Sinken der Temperatur plötzlich bei einem Punkte zwischen 1220 und 1240° eine außerordentliche Zunahme der Zähigkeit eintrat, obwohl sich beim Berühren der Substanz

<sup>1</sup> Acta Ac. Leop., 84, 290 (1905).



mit einem Platinstab zeigte, daß die Substanz noch nicht fest war.

Im Prinzip müßte an unseren Werten aus folgendem Grunde eine Korrektur angebracht werden: Infolge der hohen Temperaturen der Schmelze ist unser Fallkörper um zirka 1% linear gegenüber seiner Größe bei Zimmertemperatur, die bei den Versuchen mit Rizinusöl in Betracht kommt, vergrößert, was unter sonst gleichen Bedingungen ein langsames Fallen bewirken muß. Um uns über die Größe dieser Verzögerung ein Urteil zu bilden, beachten wir das Gesetz von Stokes über die Bewegung einer Kugel in einer unendlich ausgedehnten zähen Flüssigkeit, wonach unter sonst gleichen Verhältnissen die Geschwindigkeit der Kugel umgekehrt proportional dem Radius ist. Es müßten daher unsere Werte für die Viskosität um 1% verkleinert werden, doch sehen wir in Anbetracht der Unsicherheit unserer Messungen von dieser Korrektur ab.

Aus unserer vorliegenden Untersuchung geht hervor, daß das Studium der Viskosität zu den schwersten Aufgaben der Silikatforschung gehört und daß es sicherlich noch vieler Arbeit bedarf, bis es zum endgültigen Abschlusse gediehen ist.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. K. Arndt für die freundliche Überlassung des Hauptbestandteiles des von ihm angegebenen Fallapparates, des erwähnten Rädchens, und Herrn Privatdozenten E. Dittler für die Herstellung des künstlichen Diopsides zu danken.

und eine Platonische Ansicht, daß die Seele eine unsterbliche  
 und einfache Substanz ist, die in der Welt der Ideen  
 existiert und die Welt der Erscheinungen durch ihre  
 Teilhabe an der Ideenwelt erschaffen wird. Diese  
 Ansicht ist die Grundlage der Platonischen Philosophie  
 und hat die Entwicklung der Philosophie im Altertum  
 und in der Neuzeit bestimmt. Platon hat die Seele  
 als eine einfache Substanz dargestellt, die in der  
 Welt der Ideen existiert und die Welt der Erscheinungen  
 durch ihre Teilhabe an der Ideenwelt erschaffen wird.  
 Diese Ansicht ist die Grundlage der Platonischen  
 Philosophie und hat die Entwicklung der Philosophie  
 im Altertum und in der Neuzeit bestimmt. Platon  
 hat die Seele als eine einfache Substanz dargestellt,  
 die in der Welt der Ideen existiert und die Welt der  
 Erscheinungen durch ihre Teilhabe an der Ideenwelt  
 erschaffen wird. Diese Ansicht ist die Grundlage der  
 Platonischen Philosophie und hat die Entwicklung der  
 Philosophie im Altertum und in der Neuzeit bestimmt.

Platon hat die Seele als eine einfache Substanz  
 dargestellt, die in der Welt der Ideen existiert und  
 die Welt der Erscheinungen durch ihre Teilhabe an  
 der Ideenwelt erschaffen wird. Diese Ansicht ist die  
 Grundlage der Platonischen Philosophie und hat die  
 Entwicklung der Philosophie im Altertum und in der  
 Neuzeit bestimmt. Platon hat die Seele als eine  
 einfache Substanz dargestellt, die in der Welt der  
 Ideen existiert und die Welt der Erscheinungen  
 durch ihre Teilhabe an der Ideenwelt erschaffen  
 wird. Diese Ansicht ist die Grundlage der  
 Platonischen Philosophie und hat die Entwicklung  
 der Philosophie im Altertum und in der Neuzeit  
 bestimmt.

Die Platonische Philosophie hat die Entwicklung  
 der Philosophie im Altertum und in der Neuzeit  
 bestimmt. Platon hat die Seele als eine einfache  
 Substanz dargestellt, die in der Welt der Ideen  
 existiert und die Welt der Erscheinungen durch  
 ihre Teilhabe an der Ideenwelt erschaffen wird.  
 Diese Ansicht ist die Grundlage der Platonischen  
 Philosophie und hat die Entwicklung der Philosophie  
 im Altertum und in der Neuzeit bestimmt.

# Studien über Adsorption in Lösungen.

## I. Abhandlung.

### Über die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle

von

G. v. Georgievics und Artur Pollak.

(Mit 7 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1911.)

Es ist schon lange bekannt, daß Schafwolle und Seide die Fähigkeit besitzen, nicht nur Farbsäuren, sondern auch farblose Säuren aus ihren wässrigen Lösungen aufzunehmen und mit mehr oder weniger großer Energie festzuhalten. Das Wesen dieser Erscheinung und ihre Abhängigkeit von den Eigenschaften der betreffenden Säuren ist aber bis heute noch fast vollkommen unerforscht; es ist hierüber nur folgendes bekannt geworden:

Stepanor<sup>1</sup> hat konstatiert, daß Schafwolle aus verdünnten Lösungen verhältnismäßig mehr Säure aufnimmt als aus konzentrierten, und Vignon<sup>2</sup> konnte dieses Resultat bestätigen. Dieser Vorgang ist also jenem ähnlich, den man heute Adsorption nennt.

Weiters haben J. Walker und J. Appleyard<sup>3</sup> mitgeteilt, daß die Aufnahme von Säuren durch Seide von der Stärke derselben, wie auch von ihrer Konstitution abhängig ist. Nach den Untersuchungen dieser Forscher werden aromatische Säuren stärker als Fettsäuren aufgenommen, während Mineral-

<sup>1</sup> Rev. mat. col., 1906, 246.

<sup>2</sup> lb., 11, 15; Compt. rend., 143, 550.

<sup>3</sup> Journ. of the chem. Soc., 69, 1334 (1896).



säuren in dieser Beziehung eine Mittelstellung zwischen den genannten zwei Gruppen von Säuren einnehmen. Bei Säuren von gleichem Typus soll die Aufnahme proportional ihrer Stärke verlaufen, so daß es wahrscheinlich wird, daß bei diesem Vorgang die Dissoziation eine maßgebende Rolle spielt.

Alle anderen Arbeiten über dieses Thema, wie die von Mills und Takamine,<sup>1</sup> Edm. Knecht,<sup>2</sup> Fürstenhagen und Appleyard,<sup>3</sup> Gelmo und Suida,<sup>4</sup> Vorlaender und Perold<sup>5</sup> u. a., haben keinen nennenswerten Beitrag zu der in Rede stehenden Frage geliefert, da sie meist zu dem Zweck ausgeführt worden sind, die »Basizität« der verschiedenen Fasern zu ermitteln. Es gelangten hierbei meist nur Salzsäure und Schwefelsäure zur Anwendung und man begnügte sich mit der Feststellung, wieviel von diesen Säuren die Fasern bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen imstande sind und wie rasch dieser Prozeß verläuft. P. D. Zacharias hat allerdings auch den Versuch gemacht, aus den von Edm. Knecht ausgeführten Versuchen durch Rechnung zu ermitteln, ob hier eine Gesetzmäßigkeit in der Verteilung der Säure zwischen Faser und Flotte vorhanden ist, und es gelang ihm auch, eine solche, wenigstens bei drei Versuchen, aufzufinden. Doch kann dieses Resultat kaum ernst genommen werden, da die genannten Versuche in anderer Absicht angestellt worden waren und hierbei weder auf Gleichhaltung des Volumens während der Versuchszeit noch auf Erreichung des Gleichgewichtes Rücksicht genommen worden ist. Es war hier überdies die Möglichkeit einer teilweisen Bindung der Säure durch Aschenbestandteile vorhanden gewesen.

Wie man aus dem Gesagten entnehmen kann, handelt es sich also hier in erster Linie um die folgenden zwei Fragen:

1. Ist die Aufnahme von Säuren durch animalische Fasern ein Adsorptionsvorgang?

---

<sup>1</sup> Ib., 1883, 142.

<sup>2</sup> Chem. Ztg., 12 (1888), 1172.

<sup>3</sup> Dy. col., 1888, 104.

<sup>4</sup> M. f. Ch., 1905, 863; 1906, 225.

<sup>5</sup> Ann. Chem., 345, 288 (1906).

2. Steht dieser Vorgang in einem nachweisbaren und definierbaren Zusammenhang mit der Stärke der betreffenden Säuren?

Es schien aber recht verlockend zu sein, eine möglichst eingehende Untersuchung dieses Vorganges durchzuführen, weil man hier einfach konstituierte und wohlstudierte Substanzen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure u. a., anwenden kann, die leicht in reinem Zustand beschaffbar und genau quantitativ bestimmbar sind und man erwarten konnte, daß die hier erhaltenen Resultate das weitere Studium des Färbeprozesses erleichtern werden, da ja auch bei diesen Substanzen zur Anwendung kommen, die den Charakter von Säuren besitzen. Auch werden in diesem speziellen Falle stets Mineralsäuren oder niedrige Fettsäuren als unentbehrlicher Zusatz<sup>1</sup> angewendet, so daß es nur natürlich erscheinen muß, wenn man zunächst das einfachere Problem, d. i. die Aufnahme von Mineralsäuren und Fettsäuren durch Gespinnstfasern, einer Untersuchung unterzieht.

Diese Untersuchung, deren Resultate in den folgenden Blättern mitgeteilt werden sollen, ist schon vor längerer Zeit, zunächst bei Schafwolle als dem leichter beschaffbaren Material begonnen worden.

### Reinigung der Schafwolle.

Es ist bekannt, daß man bei Versuchen mit Schafwolle ganz besonderen Schwierigkeiten begegnet. Diese liegen zunächst darin, daß sich verschiedene Wollsorten verschieden verhalten, und weiters in dem Umstand, daß auch die feinsten und reinsten Sorten des Handels für wissenschaftliche Untersuchungen nicht genügend rein sind. Solche Versuche sind demnach nur dann miteinander direkt vergleichbar, wenn sie mit ein und demselben Material durchgeführt worden sind, das in einer Partie, also vollkommen gleichmäßig und in zweckentsprechender Art gereinigt worden ist. Die Wollen des Handels

<sup>1</sup> Daß Pikrinsäure eine Ausnahme macht, ist vor kurzem mitgeteilt worden: Georgievics, M. f. Ch., 1911.

enthalten häufig etwas Alkali,<sup>1</sup> viel seltener Säure (Schwefelsäure).<sup>2</sup> Man kann dies meist leicht erkennen, wenn man die (genetzte) Wolle mit einem empfindlichen Lackmuspapier zusammenpreßt. Es ist aber ganz falsch, die genannten Verunreinigungen von Schafwolle durch Titrieren mit Säure und Lauge und einem Indikator ermitteln zu wollen, weil ja, wie in den oben zitierten Arbeiten nachgewiesen worden ist, Schafwolle sowohl für Säuren als auch für Alkalien ein Aufnahmevermögen besitzt. Wenn man z. B. eine Wollprobe zunächst durch Kochen mit Wasser reinigt, hierauf mit einer schwachen lauwarmen Lösung von Ammoncarbonat eine Zeitlang behandelt und schließlich mit kochendem Wasser das letztere entfernt, so hat man auch sicher jede Spur einer freien Säure, die eventuell in der Wolle vorhanden gewesen war, entfernt. Und doch wird eine durch etwas Alkali rot gefärbte Lösung von Phenolphthalein durch diese Schafwolle sofort entfärbt! Es sei uns gestattet, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß A. Binz und G. Schröter<sup>3</sup> durch die eben beschriebene Reaktion bewiesen zu haben glaubten, daß die Versuche über die Aufnahme von azobenzol-*p*-sulfosaurem Natron durch Wolle, welche der eine von uns vor längerer Zeit publiziert hatte,<sup>4</sup> »wertlos« wären, weil die zu denselben verwendete Schafwolle, wie Binz und Schröter konstatiert hatten, die Fähigkeit zeigte, eine alkalische Lösung von Phenolphthalein zu entfärben.

Diese Schlußfolgerung ist um so auffallender, als schon im Jahre 1888 von Mills und Takamine und später auch noch von Edm. Knecht u. a. konstatiert worden war, daß Alkalien aus wässrigen Lösungen von Schafwolle in nicht unbedeutenden Mengen aufgenommen werden. Wenn also eine Wolle eine mit Natronlauge rot gefärbte Lösung von Phenolphthalein zu entfärben vermag, so ist dies kein Beweis für die Anwesenheit einer freien Säure in derselben; und wenn umgekehrt eine Wolle eine schwach alkalische Lösung von

<sup>1</sup> Von der Wollwäsche herrührend.

<sup>2</sup> Wenn sie mit schwefeliger Säure gebleicht worden sind.

<sup>3</sup> Ber., 1904, p. 728.

<sup>4</sup> Georgievics, ib., 1903, p. 3789.



Phenolphthalein nicht entfärbt, so ist das kein Zeichen ihrer Reinheit, sondern vielmehr ein Beweis dafür, daß diese Wolle alkalihaltig ist.<sup>1</sup>

Schafwolle kann nun nicht nur alkalisch reagierende Verunreinigungen, sondern auch infolge ihres natürlichen Aschengehaltes noch andere säurebindende Bestandteile enthalten, so daß nur eine solche Schafwolle zur Untersuchung ihres Verhaltens gegen Säuren angewendet werden darf, welche man durch Behandlung mit einer starken Säure gereinigt hat. Das ist nun allerdings ein Übelstand, weil Schafwolle gegen Säuren nicht ganz indifferent ist. Es ist aber mehrfach nachgewiesen worden und wird auch in dieser Arbeit gezeigt werden, daß ein kurzes Kochen mit einer entsprechend verdünnten Säurelösung Schafwolle entweder gar nicht oder nur wenig angreift und daß eine solche Wolle im wesentlichen dasselbe Verhalten zeigt wie vor dieser Behandlung. Wir haben uns weiter überzeugt, daß sich auch verschiedene Wollsorten nach entsprechender Reinigung (s. w. u.) gegen Säurelösungen durchaus gleichartig verhalten, wenn auch die absoluten Werte für die aufgenommenen Säuremengen bei den einander entsprechenden Versuchen nicht immer ganz gleich sind. Direkt vergleichbar sind daher nur jene Versuche, die mit ein und demselben Material durchgeführt worden sind.

Zu unseren Versuchen ist ein feines Kammgarn benützt worden, das wir in folgender Weise gereinigt hatten: Das in kleine Strähne geteilte Garn wurde

1. mit destilliertem Wasser einige Male ausgekocht;
2. mit warmer Seifenlösung behandelt, mit Wasser gut ausgewaschen;
3. mit einer Lösung, die zirka 2% HCl auf das Wollgewicht gerechnet enthielt, eine halbe Stunde gekocht, hierauf mit heißem Wasser ausgewaschen;

---

<sup>1</sup> Ich hatte auf den besprochenen Angriff der Herren A. Binz und G. Schröter seinerzeit nicht geantwortet, weil die genannten Herren bei Wiederholung ihrer Versuche zu demselben Ergebnis gelangt sind (l. c., p. 729), welches ich früher aus meinen angeblich »wertlosen« Versuchen gefolgert hatte.

4. behandelt mit einer lauwarmen, sehr verdünnten Lösung von Ammoncarbonat, wobei darauf geachtet wurde, daß die Lösung stets schwach alkalisch blieb; mit Wasser ausgewaschen;

5. behandelt mit warmem Wasser, das mit Essigsäure sehr schwach angesäuert worden war; mit kochendem Wasser mehrmals ausgewaschen;

6. in reiner Atmosphäre getrocknet.

### Verteilungsversuche.

Die auf solche Weise gereinigten Wollsträhnchen wurden in lufttrockenem Zustand gewogen,<sup>1</sup> dann genetzt, stark und gleichmäßig ausgequetscht und in verkorkten Glaskolben mit den entsprechenden Säurelösungen unter häufigem Schütteln bei Zimmertemperatur bis zum Eintritt des Gleichgewichtes stehen gelassen. Dasselbe trat bei Mineralsäuren früher ein als bei den angewendeten Fettsäuren; es wurde aber immer viel länger, als nötig, mindestens 24 Stunden, stehen gelassen. Hierauf wurden die von der Wolle aufgenommenen Säuremengen indirekt, durch Titration von aliquoten Teilen der Säurelösungen (Flotten) mit Natronlauge und Phenolphthalein, die anorganischen Säuren auch mittels Methylorange als Indikator ermittelt. Salzsäure und Schwefelsäure wurden überdies meist auch gewichtsanalytisch (als Chlorsilber, beziehungsweise Bariumsulfat) bestimmt, wobei vollkommen übereinstimmende Zahlen erhalten wurden, ein Beweis, daß keine Bindung der Säure in der Flotte stattgefunden hatte. Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, bei Zimmertemperatur durchgeführt, weil dies am bequemsten und sichersten ist und weil spezielle Versuche gezeigt hatten, daß eine Erhöhung der Temperatur von geringem Einfluß ist und keine wesentliche Änderung des Adsorptionsvorganges bedingt.

Angewendet wurden Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure, also Säuren von verschiedener

---

<sup>1</sup> Schafwolle kann bei 100° C. nicht bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden; bei höheren Temperaturen tritt teilweise Zersetzung ein.

Zusammensetzung und Stärke. Die Menge der Wolle betrug in allen Fällen 5 g, die der Flotte (mit Ausnahme der Essigsäureversuche) 250 cm<sup>3</sup>. Die erhaltenen Resultate sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt.

Tafel I.

Verteilung von Salzsäure zwischen Wasser und Schafwolle.

Nummer des Versuchs	HCl in Gramm				$C_{\text{Faser}} = \text{Gramm HCl in 100 Teilen}$	$C_{\text{Flotte}} = \text{Gramm HCl in 100 Teilen}$	$\frac{\sqrt[5]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = 0.293$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.05	0.0192	0.0308	62	0.616	0.0077	0.613
2	0.1	0.0441	0.0559	56	1.118	0.0176	0.399
3	0.25	0.1521	0.0979	39	1.958	0.0608	0.292
4	0.5	0.381	0.119	24	2.38	0.1524	0.288
5	1	0.8633	0.1361	13.6	2.732	0.3453	0.296
6	2	1.8403	0.1597	8	3.194	0.7361	0.294
7	3	2.8266	0.1734	5.8	3.465	1.1306	0.295

Tafel II.

Verteilung von Schwefelsäure zwischen Wasser und Schafwolle.

Nummer des Versuchs	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Gramm				$C_{\text{Faser}} = \text{Gramm H}_2\text{SO}_4 \text{ in 100 Teilen}$	$C_{\text{Flotte}} = \text{Gramm H}_2\text{SO}_4 \text{ in 100 Teilen}$	$\frac{\sqrt[3]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = 0.149$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.05	0.0053	0.0447	89	0.892	0.0021	0.143
2	0.1	0.0171	0.0829	83	1.658	0.0068	0.114
3	0.25	0.1065	0.1435	57	2.87	0.0426	0.122
4	0.5	0.3262	0.1738	35	3.476	0.1305	0.146
5	1	0.7772	0.2228	22	4.456	0.3109	0.152
6	2	1.7091	0.2909	14.5	5.818	0.6836	0.151
7	3	2.6515	0.3486	11.6	6.97	1.0606	0.146



enthalten häufig etwas Alkali,<sup>1</sup> viel seltener Säure (Schwefelsäure).<sup>2</sup> Man kann dies meist leicht erkennen, wenn man die (genetzte) Wolle mit einem empfindlichen Lackmuspapier zusammenpreßt. Es ist aber ganz falsch, die genannten Verunreinigungen von Schafwolle durch Titrieren mit Säure und Lauge und einem Indikator ermitteln zu wollen, weil ja, wie in den oben zitierten Arbeiten nachgewiesen worden ist, Schafwolle sowohl für Säuren als auch für Alkalien ein Aufnahmevermögen besitzt. Wenn man z. B. eine Wollprobe zunächst durch Kochen mit Wasser reinigt, hierauf mit einer schwachen lauwarmen Lösung von Ammoncarbonat eine Zeitlang behandelt und schließlich mit kochendem Wasser das letztere entfernt, so hat man auch sicher jede Spur einer freien Säure, die eventuell in der Wolle vorhanden gewesen war, entfernt. Und doch wird eine durch etwas Alkali rot gefärbte Lösung von Phenolphthalein durch diese Schafwolle sofort entfärbt! Es sei uns gestattet, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß A. Binz und G. Schröter<sup>3</sup> durch die eben beschriebene Reaktion bewiesen zu haben glaubten, daß die Versuche über die Aufnahme von azobenzol-*p*-sulfosaurem Natron durch Wolle, welche der eine von uns vor längerer Zeit publiziert hatte,<sup>4</sup> »wertlos« wären, weil die zu denselben verwendete Schafwolle, wie Binz und Schröter konstatiert hatten, die Fähigkeit zeigte, eine alkalische Lösung von Phenolphthalein zu entfärben.

Diese Schlußfolgerung ist um so auffallender, als schon im Jahre 1888 von Mills und Takamine und später auch noch von Edm. Knecht u. a. konstatiert worden war, daß Alkalien aus wässrigen Lösungen von Schafwolle in nicht unbeträchtlichen Mengen aufgenommen werden. Wenn also eine Wolle eine mit Natronlauge rot gefärbte Lösung von Phenolphthalein zu entfärben vermag, so ist dies kein Beweis für die Anwesenheit einer freien Säure in derselben; und wenn umgekehrt eine Wolle eine schwach alkalische Lösung von

---

<sup>1</sup> Von der Wollwäsche herrührend.

<sup>2</sup> Wenn sie mit schwefeliger Säure gebleicht worden sind.

<sup>3</sup> Ber., 1904, p. 728.

<sup>4</sup> Georgievics, ib., 1903, p. 3789.

Phenolphthalein nicht entfärbt, so ist das kein Zeichen ihrer Reinheit, sondern vielmehr ein Beweis dafür, daß diese Wolle alkalihaltig ist.<sup>1</sup>

Schafwolle kann nun nicht nur alkalisch reagierende Verunreinigungen, sondern auch infolge ihres natürlichen Aschengehaltes noch andere säurebindende Bestandteile enthalten, so daß nur eine solche Schafwolle zur Untersuchung ihres Verhaltens gegen Säuren angewendet werden darf, welche man durch Behandlung mit einer starken Säure gereinigt hat. Das ist nun allerdings ein Übelstand, weil Schafwolle gegen Säuren nicht ganz indifferent ist. Es ist aber mehrfach nachgewiesen worden und wird auch in dieser Arbeit gezeigt werden, daß ein kurzes Kochen mit einer entsprechend verdünnten Säurelösung Schafwolle entweder gar nicht oder nur wenig angreift und daß eine solche Wolle im wesentlichen dasselbe Verhalten zeigt wie vor dieser Behandlung. Wir haben uns weiter überzeugt, daß sich auch verschiedene Wollsorten nach entsprechender Reinigung (s. w. u.) gegen Säurelösungen durchaus gleichartig verhalten, wenn auch die absoluten Werte für die aufgenommenen Säuremengen bei den einander entsprechenden Versuchen nicht immer ganz gleich sind. Direkt vergleichbar sind daher nur jene Versuche, die mit ein und demselben Material durchgeführt worden sind.

Zu unseren Versuchen ist ein feines Kammgarn benützt worden, das wir in folgender Weise gereinigt hatten: Das in kleine Strähne geteilte Garn wurde

1. mit destilliertem Wasser einige Male ausgekocht;
2. mit warmer Seifenlösung behandelt, mit Wasser gut ausgewaschen;
3. mit einer Lösung, die zirka 2% HCl auf das Wollgewicht gerechnet enthielt, eine halbe Stunde gekocht, hierauf mit heißem Wasser ausgewaschen;

---

<sup>1</sup> Ich hatte auf den besprochenen Angriff der Herren A. Binz und G. Schröter seinerzeit nicht geantwortet, weil die genannten Herren bei Wiederholung ihrer Versuche zu demselben Ergebnis gelangt sind (l. c., p. 729), welches ich früher aus meinen angeblich »wertlosen« Versuchen gefolgert hatte.

Georgievics.



4. behandelt mit einer lauwarmen, sehr verdünnten Lösung von Ammoncarbonat, wobei darauf geachtet wurde, daß die Lösung stets schwach alkalisch blieb; mit Wasser ausgewaschen;

5. behandelt mit warmem Wasser, das mit Essigsäure sehr schwach angesäuert worden war; mit kochendem Wasser mehrmals ausgewaschen;

6. in reiner Atmosphäre getrocknet.

### Verteilungsversuche.

Die auf solche Weise gereinigten Wollsträhnchen wurden in lufttrockenem Zustand gewogen,<sup>1</sup> dann genetzt, stark und gleichmäßig ausgequetscht und in verkorkten Glaskolben mit den entsprechenden Säurelösungen unter häufigem Schütteln bei Zimmertemperatur bis zum Eintritt des Gleichgewichtes stehen gelassen. Dasselbe trat bei Mineralsäuren früher ein als bei den angewendeten Fettsäuren; es wurde aber immer viel länger, als nötig, mindestens 24 Stunden, stehen gelassen. Hierauf wurden die von der Wolle aufgenommenen Säuremengen indirekt, durch Titration von aliquoten Teilen der Säurelösungen (Flotten) mit Natronlauge und Phenolphthalein, die anorganischen Säuren auch mittels Methylorange als Indikator ermittelt. Salzsäure und Schwefelsäure wurden überdies meist auch gewichtsanalytisch (als Chlorsilber, beziehungsweise Bariumsulfat) bestimmt, wobei vollkommen übereinstimmende Zahlen erhalten wurden, ein Beweis, daß keine Bindung der Säure in der Flotte stattgefunden hatte. Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, bei Zimmertemperatur durchgeführt, weil dies am bequemsten und sichersten ist und weil spezielle Versuche gezeigt hatten, daß eine Erhöhung der Temperatur von geringem Einfluß ist und keine wesentliche Änderung des Adsorptionsvorganges bedingt.

Angewendet wurden Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure, also Säuren von verschiedener

<sup>1</sup> Schafwolle kann bei 100° C. nicht bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden; bei höheren Temperaturen tritt teilweise Zersetzung ein.



Zusammensetzung und Stärke. Die Menge der Wolle betrug in allen Fällen 5 g, die der Flotte (mit Ausnahme der Essigsäureversuche)  $250\text{ cm}^3$ . Die erhaltenen Resultate sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt.

Tafel I.

Verteilung von Salzsäure zwischen Wasser und Schafwolle.

Nummer des Versuchs	HCl in Gramm				$C_{\text{Faser}} = \text{Gramm HCl in 100 Teilen}$	$C_{\text{Flotte}} = \text{Gramm HCl in 100 Teilen}$	$\frac{\sqrt[3]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = 0.293$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.05	0.0192	0.0308	62	0.616	0.0077	0.613
2	0.1	0.0441	0.0559	56	1.118	0.0176	0.399
3	0.25	0.1521	0.0979	39	1.958	0.0608	0.292
4	0.5	0.381	0.119	24	2.38	0.1524	0.288
5	1	0.8633	0.1361	13.6	2.732	0.3453	0.296
6	2	1.8403	0.1597	8	3.194	0.7361	0.294
7	3	2.8266	0.1734	5.8	3.465	1.1306	0.295

Tafel II.

Verteilung von Schwefelsäure zwischen Wasser und Schafwolle.

Nummer des Versuchs	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Gramm				$C_{\text{Faser}} = \text{Gramm H}_2\text{SO}_4 \text{ in 100 Teilen}$	$C_{\text{Flotte}} = \text{Gramm H}_2\text{SO}_4 \text{ in 100 Teilen}$	$\frac{\sqrt[3]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = 0.149$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.05	0.0053	0.0447	89	0.892	0.0021	0.143
2	0.1	0.0171	0.0829	83	1.658	0.0068	0.114
3	0.25	0.1065	0.1435	57	2.87	0.0426	0.122
4	0.5	0.3262	0.1738	35	3.476	0.1305	0.146
5	1	0.7772	0.2228	22	4.456	0.3109	0.152
6	2	1.7091	0.2909	14.5	5.818	0.6836	0.151
7	3	2.6515	0.3486	11.6	6.97	1.0606	0.146

Tafel III.

Verteilung von Oxalsäure zwischen Wasser und Schafwolle.

Nummer des Versuchs	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in Gramm				C <sub>Faser</sub> = Gramm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in 100 Teilen	C <sub>Flotte</sub> = Gramm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in 100 Teilen	$\sqrt[3]{\frac{C_{Flotte}}{C_{Faser}}} = 0.153$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.05	0.009	0.041	82	0.82	0.0036	0.292
2	0.1	0.0285	0.0715	72	1.43	0.0114	0.228
3	0.25	0.1186	0.1314	53	2.628	0.0474	0.177
4	0.5	0.3104	0.1896	38	3.792	0.1241	0.156
5	1	0.7537	0.2463	24.6	4.926	0.3015	0.15
6	2	1.7027	0.2973	14.8	5.946	0.6811	0.153

Es seien hier einige Kontrollversuche der letzten Versuchsreihe angeführt, aus welchen zu ersehen ist, bis zu welchem Grad von Genauigkeit derartige Versuche durchgeführt werden können:

Tafel IV.

Nummer des Versuchs	Gramm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> adsorbiert	Differenz gegen die Werte in Tafel III in Gramm
3	0.1293	0.002
4	0.1847	0.005
5	0.2461	0.0002
6	0.3031	0.009

Tafel V.

## Verteilung von Bernsteinsäure zwischen Wasser und Schafwolle.

Nummer des Versuchs	Gramme $C_4H_6O_4$				$C_{Faser} = \text{Gramm } C_4H_6O_4 \text{ in 100 Teilen}$	$C_{Flotte} = \text{Gramm } C_4H_6O_4 \text{ in 100 Teilen}$	$\frac{\sqrt[1.5]{C_{Flotte}}}{C_{Faser}} = 0.23$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.1	0.0701	0.0299	30	0.598	0.028	0.184
2	0.25	0.2009	0.0491	20	0.982	0.0804	0.215
3	0.5	0.4278	0.0722	14.4	1.444	0.1711	0.233
4	1	0.8868	0.1132	11.3	2.264	0.3547	0.232
5	2	1.8212	0.1788	9	3.576	0.7285	0.23

Tafel VI.

Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Schafwolle.<sup>1</sup>

Nummer des Versuchs	Gramme $C_2H_4O_2$				$C_{Faser} = \text{Gramm } C_2H_4O_2 \text{ in 100 Teilen}$	$C_{Flotte} = \text{Gramm } C_2H_4O_2 \text{ in 100 Teilen}$	$\frac{\sqrt[1.5]{C_{Flotte}}}{C_{Faser}} = 0.545$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.025	0.0223	0.0027	10.8	0.108	0.0149	0.837
2	0.05	0.0455	0.0045	9	0.18	0.0303	0.753
3	0.125	0.1162	0.0088	7	0.352	0.0775	0.658
4	0.25	0.2341	0.0159	6.4	0.636	0.1561	0.544
5	0.5	0.4764	0.0236	4.7	0.944	0.3176	0.55
6	1	0.9642	0.0358	3.6	1.432	0.6428	0.542

<sup>1</sup> Diese Versuche sind ausnahmsweise mit je 2.5 g Wolle und 150 cm<sup>3</sup> Flotte ausgeführt worden.



## Graphische Darstellung.

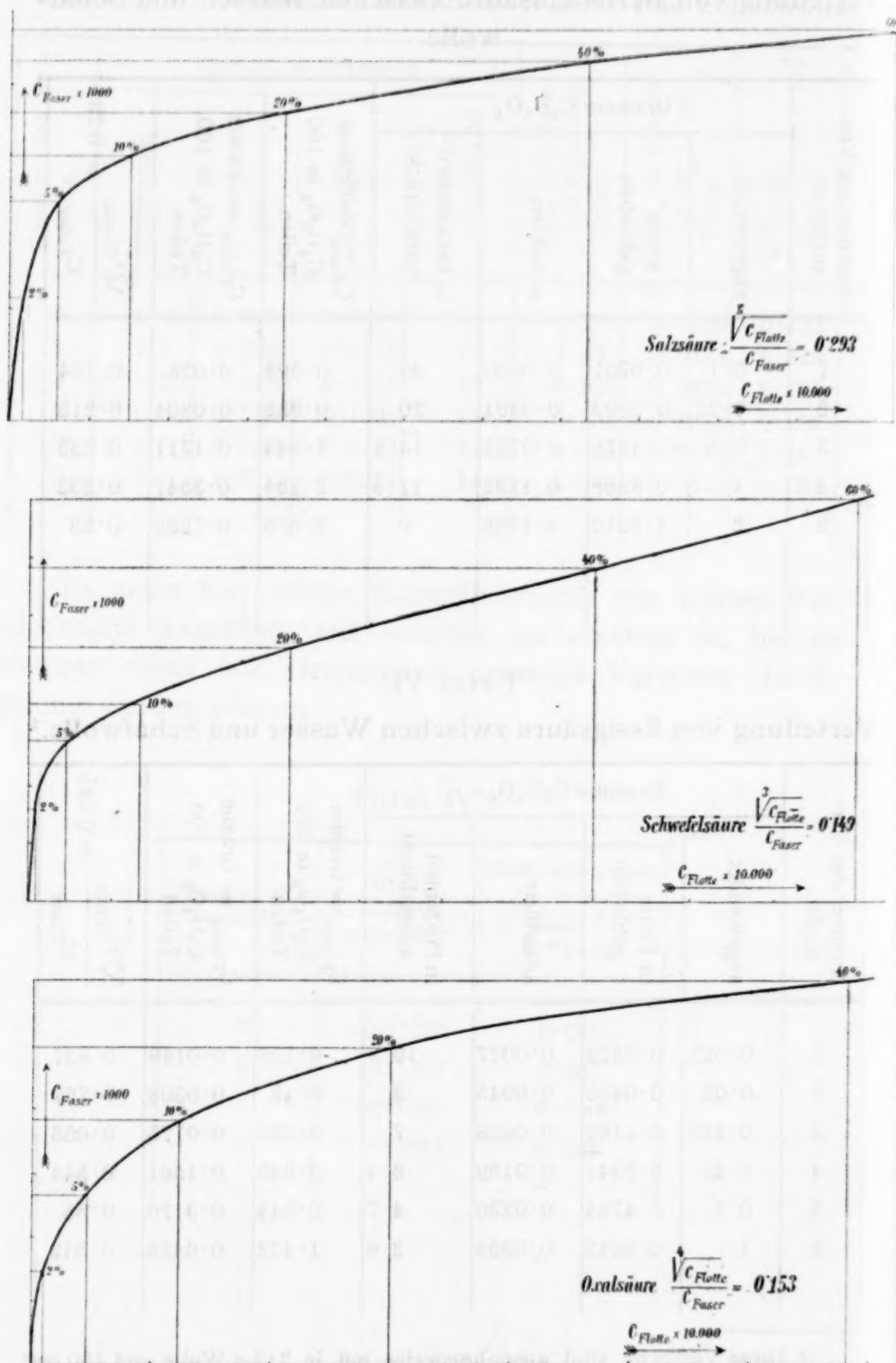


Fig. 1 bis 3.

Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst, daß die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle tatsächlich ein Adsorptionsvorgang ist, der innerhalb gewisser Grenzen gesetzmäßig verläuft. Bei allen fünf Versuchsreihen ist im Anfang, bei den niedersten Konzen-

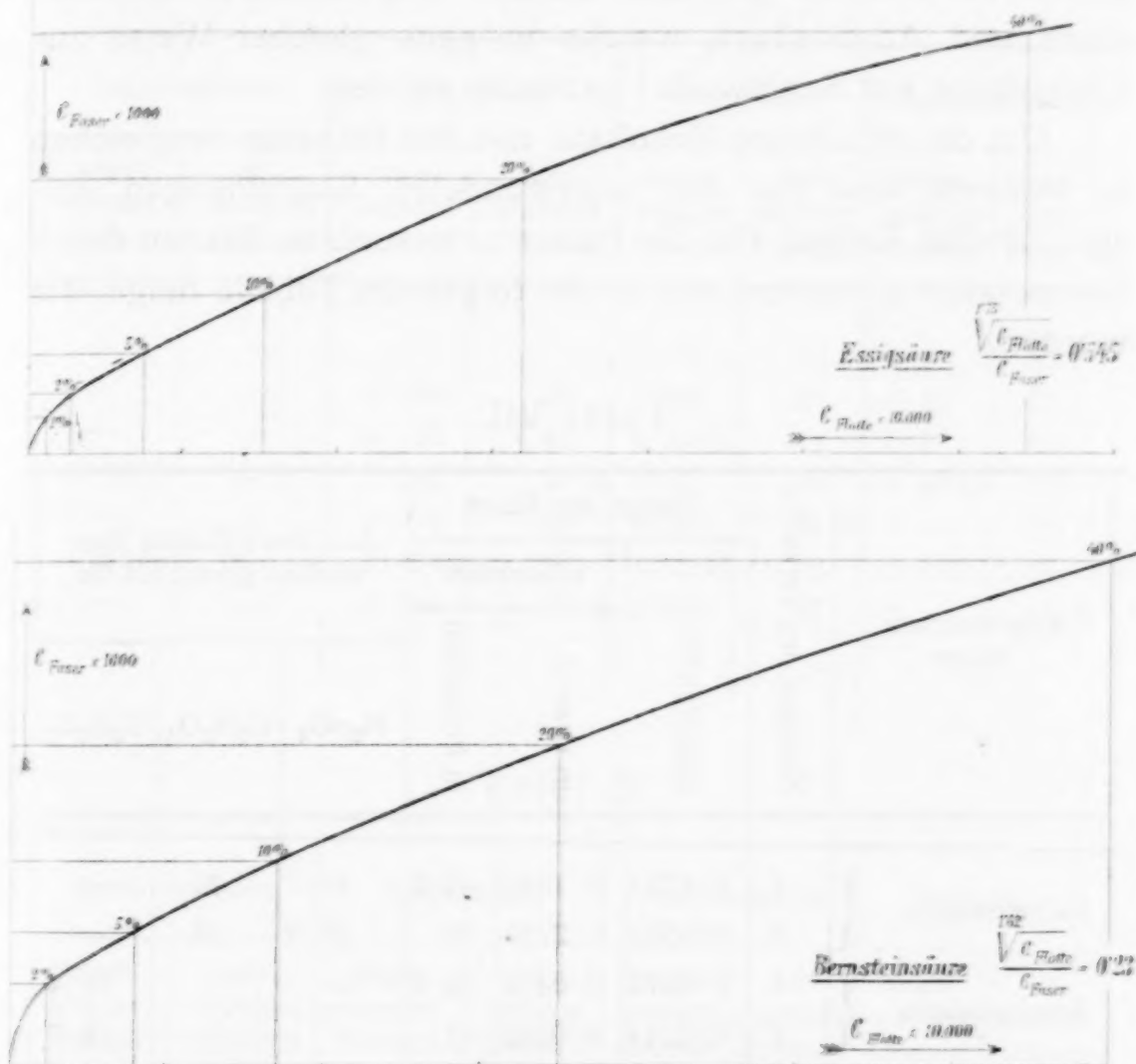


Fig. 4 und 5.

trationen ein unregelmäßiger Verlauf der Säureaufnahme bemerkbar, denn es zeigen die in den letzten Vertikalreihen der

Tabellen angeführten Werte für  $\frac{\sqrt{C_{Flotte}}}{C_{Faser}}$  erst bei einer Kon-

zentration von etwa 0.5 g Säure pro 250 cm<sup>3</sup> Flotte eine befriedigende Konstanz. Diese eigentümliche Erscheinung, welche bei allen anderen Adsorptionsvorgängen vorzukommen

scheint, wird in einer nächsten Abhandlung näher besprochen werden.

Es schien nun zunächst notwendig, das Beobachtungsmaterial durch Adsorptionsversuche mit einigen anderen Säuren zu erweitern, um die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und anderen Eigenschaften der Säuren leichter prüfen zu können. Gewählt wurden: Salpetersäure, Ameisensäure und Adipinsäure, welche in ganz gleicher Weise zur Einwirkung auf Schafwolle<sup>1</sup> gebracht wurden.

Um die erhaltenen Resultate mit den früheren vergleichen zu können, sind die den angewendeten Säuremengen entsprechenden Zahlen für die früher untersuchten Säuren durch Interpolation gerechnet und in der folgenden Tabelle beige-  
gesetzt worden.

Tafel VII.

Angewendete Säure	Nummer des Versuchs	Menge der Säure			Aus den früheren Versuchen gerechnet für		
		angewendet	adsorbiert		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
			in Gramm	in Prozenten			
Salpetersäure .. {	1	0·4271	0·1943	45·5	41	42	—
	2	0·8543	0·2223	26	25·8	28	—
Ameisensäure .. {	1	0·3072	0·0452	14·7	—	—	18·4
	2	0·6144	0·0686	11	—	—	13·7
Adipinsäure .... {	1	0·4007	0·0785	19·6	—	—	15·5
	2	0·4875	0·0831	17	—	—	14·7
	3	0·975	0·1279	13	—	—	11·5

<sup>1</sup> Für diese Versuche wie auch für alle folgenden mußte eine andere Wolle verwendet werden, da die früher benützte aufgebraucht war. Die Adsorptionsfähigkeit derselben wurde mit Salzsäure und Schwefelsäure geprüft und gefunden, daß sie um zirka 0·8%<sub>0</sub> mehr Säure aufzunehmen vermag als die früher angewendete. Hierauf wird bei dem Vergleich der neuen Versuche mit den früheren Rücksicht genommen werden.



In den obigen 7 Tabellen ist der Betrag der Adsorption von gleichen Säuremengen ausgehend verzeichnet. In den folgenden zwei Tabellen ist derselbe auf molekulare Säuremengen umgerechnet worden, da dies für eine Diskussion der Resultate vorteilhafter erscheint.

Tafel VIII.

Salpetersäure		Salzsäure		Oxalsäure		Schwefelsäure	
ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent
—	—	—	—	0·0918	72	0·1	83
—	—	0·093	56	0·23	56	0·25	57
—	—	0·186	43	0·4592	41	0·5	35
0·4271	45·5	0·247	40·5	0·61	35	0·6643	27
—	—	0·372	29	0·918	27·5	1	22
0·8543	26	0·4942	25	1·2203	23	1·329	20
—	—	0·744	17·7	1·836	17	2	14·5

Tafel IX.

Bernsteinsäure		Adipinsäure		Ameisensäure		Essigsäure	
ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent
0·3239	18·5	0·4007	19·5	—	—	0·1647	6·8
0·394	17	0·4875	17	—	—	0·2004	6·6
0·788	13·5	0·975	13	0·3072	14·7	0·4008	5·4
1·576	10	—	—	0·6144	11	0·8016	4·3

Die Betrachtung dieser Zusammenstellungen ergibt, daß es meist nicht möglich ist, die Frage, ob eine Säure von Wolle stärker oder schwächer adsorbiert wird als eine andere, einfach

mit ja oder nein zu beantworten. Denn die Abnahme der prozentischen Aufnahme bei steigender Konzentration der angewendeten Säurelösungen ist bei den verschiedenen Säuren verschieden groß, so daß manche Säuren aus verdünnteren Lösungen stärker als andere adsorbiert werden, während sich bei größeren Konzentrationen dieses Verhältnis umkehrt. Das zeigt sich namentlich dann, wenn man von gleichen Gewichtsmengen der einzelnen Säuren ausgeht. In diesem Falle kann man z. B. nicht sagen, welche der drei Säuren: Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure am stärksten adsorbiert wird, während sich für die übrigen die Reihenfolge: Salzsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure und Essigsäure ergibt.

Besser gelingt dieser Vergleich, wenn man von molekularen Säuremengen ausgeht. Wie aus den Tafeln VIII und IX ersichtlich ist, kann man dann bei Weglassung der Versuche in den verdünntesten Lösungen zu folgender »Adsorptionsreihe« gelangen: Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Essigsäure, zufolge welcher Salpetersäure am stärksten und Essigsäure am schwächsten adsorbiert wird.

Nimmt man das Resultat dieser Berechnungsart als Grundlage für die weiteren Versuche und ihre Diskussion an — und das wird in der Folge geschehen —, so kann man zunächst sagen, daß Mineralsäuren im allgemeinen, aber nicht durchwegs stärker als Fettsäuren adsorbiert werden.

Das stimmt fast überein mit dem Resultat, zu dem J. Walker und J. Appleyard bei ihren Untersuchungen über die Aufnahme von Säuren durch Seide gelangt sind, und die Übereinstimmung wird wahrscheinlich eine vollkommene werden, wenn auch die Konzentration der angewendeten Säurelösungen, die ja, wie schon erwähnt, hier eine wichtige Rolle spielt, entsprechend berücksichtigt wird.

Gegen Kohle als Adsorbens scheinen sich aber Säuren anders zu verhalten, da hier nach den Angaben von H. Freundlich<sup>1</sup> Mineralsäuren nur schwach, Fettsäuren aber mittelstark

<sup>1</sup> Kapillarchemie, p. 159, 160.



bis stark adsorbiert werden. Es wäre dies ein neuerlicher Beweis dafür, daß die Annahme von H. Freundlich, zufolge welcher die Reihenfolge, in der verschiedene Stoffe adsorbiert werden, von der Natur des festen adsorbierenden Körpers unabhängig sein soll, nicht richtig ist. Daß diese Annahme, welche Freundlich für wichtig zu halten scheint, auch nicht einmal den Wert einer »Regel«<sup>1</sup> hat, kann man sehr deutlich aus dem Verhalten von Farbstoffen gegen Fasern ansehen. Man erkennt hier auch die große Rolle, welche die Temperatur in dieser Hinsicht spielen kann. Wir erinnern z. B. daran, daß basische Farbstoffe bei niedriger Temperatur von Seide durchwegs viel stärker als von Schafwolle adsorbiert werden und daß umgekehrt einige Säurefarbstoffe, wie Tartrazin, Indigkarmin u. a. (aber nicht alle), namentlich bei höherer Temperatur eine viel größere Affinität für Wolle als für Seide besitzen. Im Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinnstfasern, welches der eine von uns verfaßt hat, wird man eine Reihe solcher Fälle angeführt finden.<sup>2</sup> Noch viel größer werden diese Unterschiede im Verhalten der Fasern als Adsorbentien, wenn man auch die aus Cellulose bestehenden Fasern mitberücksichtigt. —

Warum werden nun die verschiedenen Säuren in so verschiedenem Grade von der Wollfaser aufgenommen? Durch welche Eigenschaften derselben wird ihre Adsorbierbarkeit bedingt?

Versucht man der Beantwortung dieser Frage, welche für das ganze Gebiet der Adsorptionerscheinungen von fundamentaler Bedeutung ist, näher zu treten, so muß man zunächst wohl an die »Stärke« der Säuren denken, welche ja auch Walker und Appleyard (l. c.) als jene Eigenschaft betrachten, von welcher ihre Adsorption durch Seide in erster Linie abhängt, sofern man nur solche Säuren in Betracht zieht, die miteinander vergleichbar sind. Auch in anderen Publikationen, namentlich in solchen über die Theorie des Färbeprozesses, wird vielfach, und zwar ohne besondere Begründung angenommen, daß die elektrolytische Dissoziation der Säuren

<sup>1</sup> Z. f. phys. Chem., Bd. 61, p. 250 (1908).

<sup>2</sup> Georgievics, p. 300 bis 304 (II. Aufl.).



eine maßgebende Rolle bei den hier in Betracht kommenden Vorgängen spielen. Freundlich<sup>1</sup> hingegen ist der Ansicht, daß bei Adsorptionen der Einfluß der Dissoziation nur sekundär in Frage komme.

Die Untersuchung dieser Frage hat nun das Resultat ergeben, daß zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Adsorbierbarkeit keine Proportionalität besteht und daß überhaupt ein Zusammenhang zwischen dieser letzteren und dem Dissoziationsgrad einer Säurelösung nicht nachweisbar ist.

Das Nähere hierüber wird in einer der nächsten Abhandlungen mitgeteilt werden.

### Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Adsorption von Säuren durch Wolle kennen zu lernen, wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Adsorptionsversuche mit je 5 g Wolle und 250 cm<sup>3</sup> Säurelösung, einmal bei Zimmertemperatur, dann bei 95 bis 100° C. durchgeführt. Da in letzterem Falle die Adsorption rascher verläuft, so wurde nur fünf Viertelstunden lang erhitzt.

Tafel X.

Säuren	an- gewendete Menge <sup>2</sup> in Gramm	Es wurde adsorbiert			
		bei gewöhnlicher Temperatur		bei 95 bis 100° C.	
Salzsäure.....	0·1	0·0548 g	55 %	0·0523 g	52 %
Schwefelsäure ....	0·1345	0·1042	77·5	0·1012	75
Oxalsäure .....	0·1234	0·0805	65	0·0759	61·5
Bernsteinsäure ....	0·1619	0·0372	23	0·029	18
Essigsäure .....	0·1649	0·0116	7	0·0105	6·4

<sup>1</sup> Z. f. phys. Chem., 57, p. 401.

<sup>2</sup> Es sind hier versuchsweise äquivalente Säuremengen angewendet worden, um zu sehen, ob nicht etwa in diesem Falle die hier herrschenden Verhältnisse leichter beurteilt werden könnten.

Diese Versuche haben also ergeben, daß die Adsorption von Säuren durch Wolle von der Temperatur wenig abhängig ist. Bei höherer Temperatur wird durchwegs, ebenso wie bei Farbsäuren, weniger adsorbiert. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen von Salzsäure und Schwefelsäure nach der Adsorption stimmten mit den durch Titration ermittelten Werten sehr genau überein, ein Beweis, daß eine »Aufschließung« der Wolle, von welcher manche Autoren sprechen, nicht so leicht eintritt und bei den obigen Versuchen jedenfalls nicht stattgefunden hat.

### Adsorption aus Säuregemischen.

Das Studium der Änderungen, welche die Adsorption einer Säure durch den Zusatz einer anderen erfährt, erschien in doppelter Hinsicht von Interesse. Es konnte dadurch einerseits eine Förderung unserer Kenntnisse der Adsorptionserscheinungen überhaupt erwartet werden und andererseits schien dies der richtige Weg zu sein, um zu einem Verständnis jenes Vorganges zu gelangen, welchen man das »Färben im sauren Bad« nennt, bei welchem auch ein Gemisch zweier Säuren, einer Farbsäure und einer farblosen Säure, angewendet wird.

Die folgenden Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle XI zusammengestellt sind, wurden wie die früheren mit 5 g Wolle und 250 cm<sup>3</sup> Flotte ausgeführt. Bei den Gemischen von Schwefelsäure und Salzsäure wurden die nach der Adsorption in Lösung verbliebenen Säuremengen gewichtsanalytisch ermittelt. Außerdem wurden auch aliquote Teile der Flotten mit Lauge titriert, um eine Kontrolle für die Genauigkeit der Bestimmungen zu gewinnen.

## Tafel XI.

## Adsorption von Salzsäure und Schwefelsäure aus Gemischen der beiden Säuren.

Nummer des Versuchs	Menge der angewendeten Säuren	Salzsäure adsorbiert			Schwefelsäure adsorbiert			$\sqrt[3]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}}$ für Salzsäure	$\sqrt[3]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}}$ für Schwefelsäure
		im Gemisch		ohne Zusatz von $\text{H}_2\text{SO}_4$	aus dem Gemisch		ohne Zusatz von $\text{HCl}$		
		in Gramm	in Prozenten		in Gramm	in Prozenten			
1	je 0·05	0·0225	45	62	0·0468	94	89	0·37	0·78
2	» 0·1	0·0261	26	56	0·0905	90·5	83	0·47	0·42
3	» 0·125	0·0275	22	—	0·101	81	—	0·5	0·39
4	» 0·25	0·0338	14	39	0·1177	47	57	0·54	0·37
5	» 0·5	0·0491	10	24	0·1229	25	35	0·5	0·37
6	» 1	0·0738	7·4	13·6	0·1274	13	22	0·46	0·37

Aus der Konstanz der Werte für  $\frac{\sqrt[3]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$  (Nr. 3, 4, 5, 6)

in den letzten zwei Vertikalreihen der Tabelle XI ersieht man, daß auch hier — von den Versuchen mit den verdünntesten Lösungen (Nr. 1 und 2) abgesehen — ein Adsorptionsvorgang stattfindet. Die Versuche zeigen weiters, daß die Adsorption einer Säure durch die Gegenwart einer zweiten stark beeinflusst wird, und zwar in recht verschiedener Weise. Die Aufnahme von Schwefelsäure wird durch Salzsäure zunächst (in den verdünntesten Lösungen) befördert (Nr. 1 und 2), dann stark gehemmt (Nr. 4, 5, 6).<sup>1</sup> Die Aufnahme der Salzsäure wird durch Schwefelsäure auch in den verdünntesten Lösungen, im allgemeinen aber nicht so stark wie die Adsorption von Schwefelsäure durch Salzsäure gehemmt.

<sup>1</sup> Es wird hier fast genau um 10% weniger adsorbiert als bei reiner Adsorption.



Im allgemeinen stimmt dieses Verhalten mit jenem überein, welches Masius,<sup>1</sup> Michaelis und Rona<sup>2</sup> und Schulz<sup>3</sup> bei der Adsorption durch Kohle in Gemischen erhalten haben;

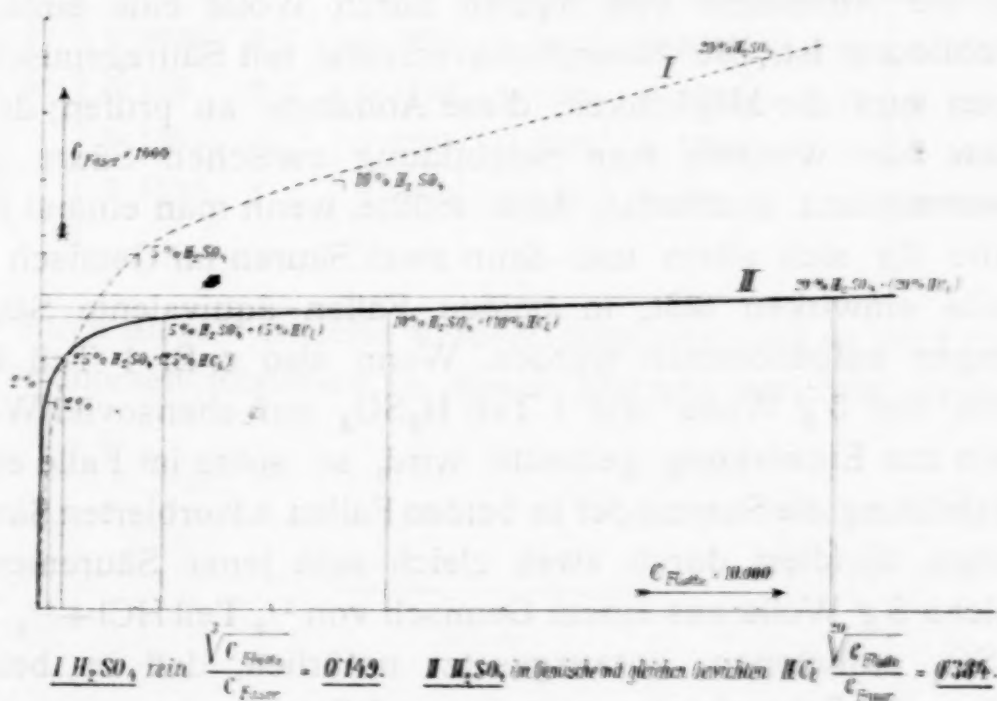
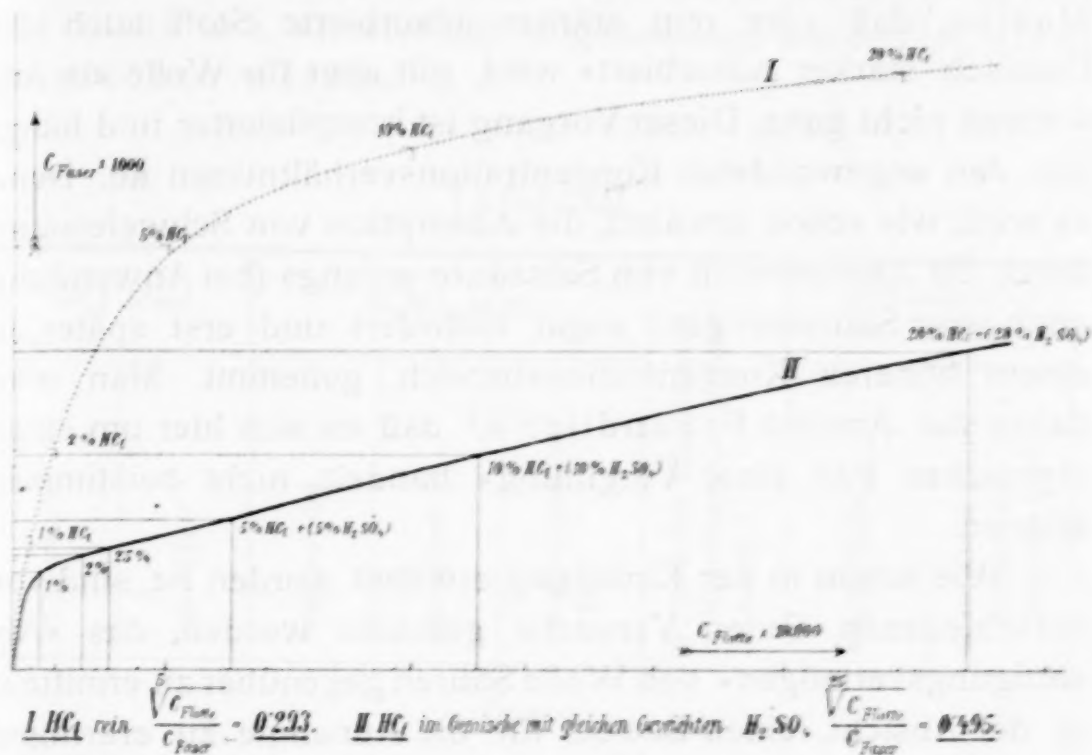


Fig. 6 und 7.

Graphische Darstellung der Versuche.

<sup>1</sup> Dissertation, Leipzig 1908.

<sup>2</sup> Biochem. Z., 15, 196.

<sup>3</sup> Adsorption in Lösungen. Dissertation, Königsberg 1908.

d. h. es ist sowohl bei Kohle wie auch bei Wolle die Adsorption aus Säuregemischen kleiner als jene, welche bei Anwendung jeder Säure für sich allein stattfindet. Die Folgerung von Masius, daß »der rein stärker adsorbierte Stoff auch im Gemisch stärker adsorbiert« wird, gilt aber für Wolle als Adsorbens nicht ganz. Dieser Vorgang ist komplizierter und hängt von den angewendeten Konzentrationsverhältnissen ab. Denn es wird, wie schon erwähnt, die Adsorption von Schwefelsäure durch die Anwesenheit von Salzsäure anfangs (bei Anwendung geringerer Säuremengen) sogar befördert und erst später, in einem höheren Konzentrationsbereich, gehemmt. Man wird daher der Ansicht Freundlich's,<sup>1</sup> daß es sich hier um einen »typischen Fall einer Vergiftung« handelt, nicht beistimmen können.

Wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist, sind von verschiedenen Seiten Versuche gemacht worden, das »Absättigungsvermögen« von Wolle Säuren gegenüber zu ermitteln, in der Absicht, einen Beweis für die Annahme zu erbringen, daß die Aufnahme von Säuren durch Wolle eine einfache Salzbildung ist. Die Adsorptionsversuche mit Säuregemischen geben nun die Möglichkeit, diese Annahme zu prüfen; denn, wenn hier wirklich eine Salzbildung zwischen Säure und Fasersubstanz stattfindet, dann müßte, wenn man einmal jede Säure für sich allein und dann zwei Säuren im Gemisch auf Wolle einwirken läßt, in beiden Fällen äquivalente Säuremengen aufgenommen werden. Wenn also z. B. 1 Teil HCl allein auf 5 g Wolle und 1 Teil H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf ebensoviel Wolle allein zur Einwirkung gebracht wird, so sollte im Falle einer Salzbildung die Summe der in beiden Fällen adsorbierten Säuremenge, dividiert durch zwei, gleich sein jener Säuremenge, welche 5 g Wolle aus einem Gemisch von  $\frac{1}{2}$  Teil HCl +  $\frac{1}{2}$  Teil H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufnehmen, vorausgesetzt natürlich, daß in beiden Fällen die Schwefelsäuremengen auf Salzsäure umgerechnet worden sind.

Dies ist nun nicht der Fall! Die folgende Zusammenstellung in Tafel XII ergibt vielmehr, daß das »Absätti-

<sup>1</sup> Kapillarchemie, p. 164.

gungsvermögen« der Wolle für Säuren bei Anwendung eines Säuregemisches kleiner ist. Es kann also hier von einer einfachen Salzbildung zwischen Faser-substanz und Säure, welche von Edm. Knecht, Gelmo und Suida u. a. ohneweiters angenommen worden ist, nicht gesprochen werden.

Tafel XII.

HCl allein		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> allein			Summe der adsorbierten Säuremengen, dividiert durch 2	HCl+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> im Gemisch	
angewendet	adsorbiert	angewendet	adsorbiert	umgerechnet auf HCl		angewendet	adsorbierte Säure- menge auf HCl umgerechnet
Gramm							
0·1	0·0559	0·1	0·0829	0·0617	<b>0·0588</b>	je 0·05	<b>0·0573</b>
0·5	0·119	0·5	0·1738	0·1293	<b>0·1241</b>	» 0·25	<b>0·1214</b>
1	0·1361	1	0·2228	0·1695	<b>0·1528</b>	» 0·5	<b>0·1405</b>
2	0·1597	2	0·2909	0·2164	<b>0·188</b>	» 1	<b>0·1686</b>

Auch diese Versuche werden fortgesetzt und es wird über die erhaltenen Resultate in diesen Blättern berichtet werden.





## Über Äthylierung von Aceton

von

**Ernst Zerner.**

Aus dem Laboratorium für organische Chemie des Prof. A. Haller an der  
Universität Paris.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1911.)

In einer Reihe von Arbeiten wurde im hiesigen Laboratorium durch A. Haller und seine Mitarbeiter und Schüler gezeigt, daß bei der Einwirkung von Natriumamid und Halogenalkyl auf Ketone, welche noch mindestens an einem der mit der Carbonylgruppe verbundenen Kohlenstoffatome einen freien Wasserstoff enthalten, Alkylderivate dieser Ketone entstehen. So haben insbesondere vor kurzem Haller und Bauer<sup>2</sup> eine Reihe von Methyl- und gemischten Methyl- und Äthylderivaten des Acetons auf diesem Wege dargestellt. Bei all diesen Reaktionen hat sich gezeigt, daß die Leichtigkeit, mit welcher die Alkylierung statthat, mit der Molekulargröße des einzuführenden Alkyls abnimmt, eine Regel, von der nur die Allylgruppe eine bemerkenswerte Ausnahme macht. Es schien nun interessant, zu versuchen, ob man die ganze Reihe der Äthylderivate des Acetons nach diesem Verfahren glatt bereiten könne, was umso wünschenswerter erschien, als diese Derivate teils noch gänzlich unbekannt, teils, zumindest vom Dipropylketon aufwärts, nur schwierig und in komplizierter Weise herstellbar waren. Ich bin daher über Aufforderung des Prof. Haller an die Ausführung dieser Aufgabe gegangen.

<sup>1</sup> Kurze Mitteilung hierüber *Compt. rend.*, 152, 1599 (1911).

<sup>2</sup> *Compt. rend.*, 150, 582—589 (1909); 150, 661—667 (1909).

Zunächst wollte ich vom Aceton selbst ausgehen, obwohl von vornherein zu befürchten war, daß eine glatte Reaktion sich nicht einstellen werde. Denn durch mehrere Forscher<sup>1</sup> ist festgestellt worden, daß das Aceton unter dem Einflusse von Natriumamid eine Reihe von Kondensationsprodukten liefert, aus denen insbesondere Isophoron in recht günstiger Ausbeute erhalten werden konnte. Leider konnte ich trotz Arbeitens in stark verdünnter ätherischer Lösung nicht zum gewünschten Ziel gelangen. Bei der Einwirkung von Natriumamid und Bromäthyl auf Aceton unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie weiter unten für die Darstellung der Äthylderivate beschrieben sind, erhält man fast ausschließlich Kondensationsprodukte, deren Bildung unabhängig vom Bromäthyl statthat.

Ich beschloß daher, zumal die ersten Glieder der Reihe, das Mono- und Diäthylaceton genauestens bekannt und leicht zugänglich sind, von letzterem (Dipropylketon) auszugehen. Ich habe es mir zum größten Teile nach der vorzüglichen Methode von Senderens<sup>2</sup> aus Buttersäure bereitet.

Auch hier verliefen die ersten Versuche, die in Äther angestellt waren, negativ, allerdings in ganz anderer Richtung als beim Aceton: ich erhielt mein Ausgangsmaterial unverändert zurück neben sehr wenig höher siedenden Substanzen. Das beweist wiederum, daß die Einführung der Äthylgruppe erheblich schwieriger statthat als die der Methylgruppe; denn bei der Darstellung der analogen Methylderivate haben Haller und Bauer<sup>3</sup> mit gutem Erfolge in ätherischer Lösung gearbeitet. Weiters zeigte sich, daß man beim Arbeiten mit Jodäthyl noch relativ günstigere Resultate erzielte als mit Bromäthyl. Ich habe daher schließlich in Benzollösung in folgender Weise gearbeitet.

Etwas über ein Mol feinst gepulvertes Natriumamid wird in trockenes Benzol eingetragen, hiezu eine Lösung von einem Mol Dipropylketon in etwa dem gleichen Volum Benzol zu-

<sup>1</sup> Freund und Speyer, Berl. Ber., 35, 2321—2322 (1902); D. R. P. 134892, Cbl. 1902, II, 1164. Titherley, Proc. Chem. Soc., 18, 186—187 (1902), Cbl. 1903, I, 27.

<sup>2</sup> Compt. rend., 148, 928 (1909).

<sup>3</sup> L. c.



tropfen gelassen und gleichzeitig auf dem Wasserbad angeheizt. Nach kurzem Erwärmen beginnt die Ammoniakentwicklung, die Flüssigkeit färbt sich lichtgelb und das Natriumamid verwandelt sich in eine schwammige Masse, ohne in Lösung zu gehen. Ist alles Keton eingetragen, so wird noch 3 bis 4 Stunden gekocht, was genügt, um den größten Teil des Ammoniaks zu verjagen; es ganz zu vertreiben, gelingt nicht. Dann wird eine benzolische Lösung von einem Mol Jodäthyl gleichfalls tropfenweise zufließen gelassen und, wenn alles eingeflossen ist, noch zirka eine Stunde gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit ist nunmehr milchig weiß von dem gebildeten Natriumjodid. Dann wird erkalten gelassen, vorsichtig das stets vorhandene unverbrauchte Natriumamid mit Wasser zersetzt, die Benzollösung abgehoben, mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand wiederholt fraktioniert. Dabei erhält man außer Dipropylketon eine bei  $174.5$  bis  $175.5^{\circ}$  siedende Flüssigkeit (Triäthylaceton) neben wenig höher siedenden Substanzen und einer ganz geringen Menge von Zersetzungsprodukten.

Die Ausbeute bei der Reaktion ist ausgezeichnet; nur ist es erforderlich, die Operation mehrmals zu wiederholen, da man etwa die Hälfte des Dipropylketons unverändert zurück erhält. Glücklicherweise sind, wie erwähnt, die bei der Reaktion entstehenden Zersetzungsprodukte höchst unbedeutend, so daß man endlich nahezu die theoretische Ausbeute erreichen kann. Selbstverständlich bereitet die Trennung der homologen Ketone große Schwierigkeiten; jedoch bin ich durch oftmaliges Fraktionieren mit einem Vigreux'schen<sup>1</sup> Fraktionieraufsatz gut zum Ziele gelangt. Auch war es bloß nötig, jedes in Betracht kommende Keton einmal rein darzustellen; zur Bereitung der höheren Homologen können die noch vorhandenen Mischfraktionen einfach weiter verarbeitet werden.

Die weiter unten angeführten Ketone sind sämtlich mit Wasser nicht mischbar. Ihr Geruch ist campherähnlich. Der Fruchtgeruch des Dipropylketons ist den höher molekularen

<sup>1</sup> Bull. Soc. Chim., 31 (3), 1116 (1904).

Derivaten nicht eigen; nur das Hexaäthylaceton zeigt merkwürdigerweise deutlichen Apfelgeruch. Die den Ketonen entsprechenden Alkohole riechen scharf und pfefferminzartig.

Das Triäthylaceton (Diäthylmethylpropylketon) siedet, wie erwähnt, bei  $174.5$  bis  $175.5^{\circ}$  ( $741\text{ mm}$ ).<sup>1</sup> Es ist vielleicht bereits von Geuther und Frölich<sup>2</sup> bei Einwirkung von Kohlenoxyd in der Hitze auf ein Gemisch von Natriumäthylat und Natriumacetat, einer sehr komplizierten Reaktion, erhalten worden. Diese Autoren haben zwar eine gut stimmende Analyse des Körpers ausgeführt, ihn aber keinesfalls in zureichender Reinheit besessen; sie geben als Siedepunkt  $180$  bis  $190^{\circ}$  an.  $0.1625\text{ g}$  Substanz gaben  $0.4523\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1883\text{ g}$  Wasser.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$
C .....	75.90	76.06
H .....	12.87	12.68

Zur Reduktion wurden  $8\text{ g}$  ( $8\text{ Mol}$ ) Natrium in großen Stücken mit einer Lösung von  $6\text{ g}$  ( $1\text{ Mol}$ ) Triäthylaceton in  $80\text{ g}$  nahezu absolutem Alkohol übergossen und, als die Wasserstoffentwicklung minder lebhaft zu werden begann, noch bis zum vollständigen Verschwinden des Natriums unter Rückfluß gekocht. Die nicht ganz erkaltete Lösung wurde mit Kohlensäure neutralisiert und mit Wasser versetzt. Nach dem Abfraktionieren des Alkohols wurde ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und zunächst am Wasserbad, dann im Vakuum destilliert. Man erhält eine unter  $10\text{ mm}$  bei  $80$  bis  $81^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die den Triäthylisopropylalkohol darstellt.

$0.1586\text{ g}$  Substanz gaben  $0.4333\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1968\text{ g}$  Wasser.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$
C .....	74.52	75.00
H .....	13.80	13.89

<sup>1</sup> Mit Einrechnung einer Korrektur von  $2.5^{\circ}$  für den herausragenden Faden.

<sup>2</sup> Ann. 202, 311 (1880).



Bei dem Versuch, das Phenylurethan herzustellen, ging mir leider durch einen Unglücksfall der Alkohol verloren und ich mußte mangels weiteren Materials von einer Wiederholung des Versuches absehen.

Ein Oxim auf glatte Art zu bereiten, wollte mir nicht gelingen. Ich habe daher das Triäthylaceton mit etwa der anderthalbfachen äquivalenten Menge von Crismer'scher Doppelverbindung<sup>1</sup> und absolutem Alkohol im Einschmelzrohr durch 5 Stunden auf 100° erhitzt. Der mineralische Niederschlag wurde dann abfiltriert und das Filtrat eingedunstet. Der Rückstand bestand aus Krystallen, die auf der Tonplatte von dem anhaftenden unveränderten Triäthylaceton befreit wurden. Sie waren in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich und krystallisierten aus Ligroin in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 90 bis 91°. Dieser Körper scheint das Oxim des Triäthylacetons zu sein; dafür spricht eine Stickstoffbestimmung, die 8.4% (statt der berechneten 8.92%) Stickstoff ergab. Hingegen lieferten zwei Verbrennungen ganz unbrauchbare, weil zu tiefe Kohlenstoffzahlen, da der Körper eine beträchtliche Menge Asche enthielt, von der ich ihn nicht befreien konnte. Ähnliche Beobachtungen sind ja bekanntlich schon öfters bei der Darstellung von Oximen nach Crismer gemacht worden.

Ein Semicarbazon zu erhalten, gelang überhaupt nicht. Bei nicht langer, ein- bis zweitägiger, Einwirkung trat überhaupt keine Veränderung ein, bei längerer erhielt man wohl einen weißen, in allen Solvenzien mit Ausnahme von Wasser sehr schwer löslichen Körper vom ungefähren Zersetzungspunkt 250°, der jedoch zweifellos nur Hydrazodicarbonamid darstellt.

Die Darstellung des Tetraäthylacetons erfolgte in ganz analoger Weise und unter gleichen Erscheinungen, wie es oben für die Bereitung des Triäthylacetons beschrieben worden ist. Ich habe bei der Fraktionierung nur das symmetrische Tetraäthylaceton isolieren können. Sein unsymmetrisches Isomeres scheint nicht in erheblicher Menge zu entstehen, was

<sup>1</sup> Bull. Soc. Chim. (3), 3, 114 (1890).



sich übrigens mit den in anderen Reihen gemachten Beobachtungen deckt.

Das symmetrische Tetraäthylacetone ist bereits von Ulrich<sup>1</sup> einerseits und Herzig und Zeisel<sup>2</sup> andererseits bei der Oxydation von Pentaäthylphloroglucin, beziehungsweise Aufspaltung des Dibromtetraäthylphloroglucins mit Lauge erhalten worden. Letztere Autoren, die es zweifellos ganz rein in Händen gehabt haben, geben als Siedepunkt  $204.9$  bis  $205.9^{\circ}$  ( $738.5\text{ mm}$ ) an. Ich fand in sehr guter Übereinstimmung unter  $771\text{ mm}$   $206$  bis  $207.5^{\circ}$ .<sup>3</sup> Zum Überfluß habe ich noch eine Analyse ausgeführt:

$0.1847\text{ g}$  Substanz gaben  $0.5249\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.2155\text{ g}$  Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$
C .....	77.51	77.65
H .....	12.98	12.94

Die Carbonylgruppe des Tetraäthylacetons ist außerordentlich wenig reaktionsfähig. Wie schon die genannten Autoren angegeben haben, ließ sich weder eine Bisulfitverbindung noch ein Oxim oder Phenylhydrazon erhalten. Ich habe das Keton durch 8 Stunden im Einschmelzrohr mit einem Überschuß von Crismer'scher Doppelverbindung und absolutem Alkohol auf  $100^{\circ}$  erhitzt und es unverändert zurück-erhalten. Auch ein Versuch, bei welchem Tetraäthylacetone mit der anderthalbfachen äquivalenten Menge Magnesiumjodäthyl durch  $7\frac{1}{2}$  Stunden in Äther gekocht wurde, ergab nach normaler Aufarbeitung, daß das Ausgangsmaterial unverändert geblieben war.

Hingegen gelingt es glatt, das Keton zu reduzieren. Es wurde in analoger Weise wie beim Triäthylacetone operiert und hierbei der symmetrische Tetraäthylisopropylalkohol erhalten, der unter  $13\text{ mm}$  bei  $99$  bis  $101^{\circ}$  siedet.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 13, 247 (1892).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 14, 378 (1893).

<sup>3</sup> Mit Einrechnung einer Korrektur von  $4^{\circ}$  für den herausragenden Faden.

0.1051 g Substanz gaben 0.2945 g Kohlensäure und 0.1341 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{24}O$
C .....	76.42	76.75
H .....	14.18	13.95

Zur Darstellung des Phenylurethans wurden äquivalente Mengen von Tetraäthylisopropylalkohol und Phenylisocyanat in trockenem Ligroin durch 24 Stunden unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Dann wurde von dem ausgeschiedenen Diphenylharnstoff abgegossen und das Ligroin abgedunstet. Der Rückstand, der in den üblichen organischen Solvenzien leicht löslich war, zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 72 bis 73°. Wie die Analyse beweist, ist der Körper das gesuchte Phenylurethan.

0.1282 g Substanz gaben 0.3491 g Kohlensäure und 0.1196 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_2N$
C .....	74.27	74.23
H .....	10.36	9.97

Das noch unbekannte Pentaäthylacetone siedet bei 237.5 bis 238.5°<sup>1</sup> (761.2 mm), der korrespondierende Pentaäthylisopropylalkohol unter 18 mm bei 125 bis 127°.

0.1217 g des Ketons gaben 0.3512 g Kohlensäure und 0.1423 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{26}O$
C .....	78.70	78.84
H .....	13.00	13.13

<sup>1</sup> Mit Einrechnung einer Korrektur von 5.5° für den herausragenden Faden.



0·1422 g des Alkohols gaben 0·4044 g Kohlensäure und 0·1816 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{28}O$
C .....	77·58	78·00
H .....	14·19	14·00

Da die Herstellung des Phenylurethans in diesem Fall in Ligroinlösung Schwierigkeiten begegnete, habe ich äquivalente Mengen von Pentaäthylisopropylalkohol und Phenylisocyanat auf vorgewärmtem Sandbad aufgekocht und dann langsam unter Umschütteln erkalten lassen. Das Reaktionsprodukt bildete eine feste Masse, aus welcher durch wenig kaltes Benzol der Diphenylharnstoff, der ungelöst blieb, abgetrennt wurde. Der Rückstand der Benzollösung wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 71 bis 72°.

0·1368 g Substanz gaben 0·3770 g Kohlensäure und 0·1300 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{33}O_2N$
C .....	75·16	75·24
H .....	10·56	10·35

Die Analyse zeigt, daß der Körper das Phenylurethan des Pentaäthylisopropylalkohols darstellt. Überraschend ist die nahezu völlige Koinzidenz der Schmelzpunkte der entsprechenden Tetra- und Pentaäthylderivate. Es wurde daher noch der Schmelzpunkt eines Gemisches der beiden Substanzen beobachtet, was eine Depression von 18° ergab. Auch ist das Penta- noch leichter löslich als das Tetraäthylderivat und fällt oft zunächst ölig aus.

Die Einführung der letzten Alkylgruppe begegnet erfahrungsgemäß größeren Schwierigkeiten; infolgedessen wurde die Überführung des Pentaäthylacetons in Hexaäthylaceton in Toluollösung vorgenommen. Das Hexaäthylaceton siedet unzersetzt bei 274 bis 275°<sup>1</sup> (759 mm) und krystallisiert

<sup>1</sup> Mit Einrechnung einer Korrektur von 7·5° für den herausragenden Faden.



spontan zu Tafeln, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 44° schmelzen.

0·1075 g Substanz gaben 0·3126 g Kohlensäure und 0·1254 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{30}O$
C .....	79·32	79·64
H .....	12·97	13·28

Der korrespondierende Hexaäthylisopropylalkohol siedet unter 18 mm bei 159 bis 161°. Er wird viel weniger leicht fest als das Keton. Auch durch Abkühlung in Eis-Kochsalzgemisch konnte ich ihn nicht zum Erstarren bringen.

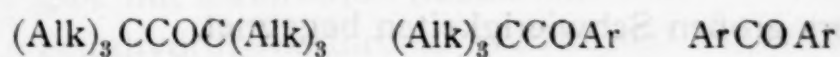
0·1478 g Substanz gaben 0·4274 g Kohlensäure und 0·1876 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{32}O$
C .....	78·87	78·95
H .....	14·10	14·08

Das Phenylurethan wurde in gleicher Weise wie beim Pentaäthylderivat bereitet. Es ist jedoch zu einer Charakterisierung nicht geeignet, da es ein nur schwer zu einer butterähnlichen Masse erstarrendes Öl darstellt. Es zu reinigen ist wegen seiner außerordentlich großen Löslichkeit sehr schwierig, zumal es sich stets zunächst ölig abscheidet. Ich habe daher auch von einer Analyse abgesehen.

Nach den von Haller und Bauer<sup>1</sup> gemachten Erfahrungen geben Ketone, die einem der Schemen



entsprechen, mit einem Überschuß von Natriumamid in Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit, wie Benzol, Natriumsubstitutionsprodukte, die durch Wasser in ein Säureamid und einen Kohlenwasserstoff zerlegt werden. So konnten diese

<sup>1</sup> Compt. rend., 148, 127—132 (1909); 150, 660—667 (1909).

Autoren z. B. aus Hexamethylaceton Pivalinsäureamid und Trimethylmethan bereiten. Im Falle des Hexaäthylacetons wäre analogerweise die Bildung von Triäthylacetamid (eventuell Triäthylelessigsäure) und Triäthylmethan zu erwarten gewesen.

Um diese Spaltung durchzuführen, habe ich 15 g Keton mit 12 g (4 bis 5 Mol) feinst gepulvertem Natriumamid in trockenem Toluol durch 6 Stunden gekocht. Eine wesentliche Veränderung war nicht wahrzunehmen. Noch vor dem völligen Erkalten wurde dann tropfenweise Wasser zugesetzt, nach vollkommener Zersetzung des Natriumamids die Toluollösung abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und das Toluol abdestilliert. Es blieb unverändertes Hexaäthylaceton (über 14 $\frac{1}{2}$ g) zurück. Die angesäuerte wässrige Lösung wurde ausgeäthert, jedoch hinterließ die Ätherlösung nur Spuren eines Öls. Ebenso resultatlos verlief ein in Xylol angestellter Versuch. Um doch zum Ziele zu gelangen, erhitzte ich daher in einem Fraktionierkölbchen Hexaäthylaceton direkt mit dem doppelten Überschuß an Natriumamid im Ölbad. Wenn man 200° Innentemperatur erreicht, beginnt eine Zersetzung und es destilliert eine geringe Menge einer Flüssigkeit über, die ihrem an Petroleum erinnernden Geruch nach vielleicht mit dem von Ladenburg<sup>1</sup> dargestellten Triäthylmethan identisch ist. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Quantität nicht aus. Trotz mehrstündigen Erwärmens konnte die Menge des Destillats nicht vermehrt werden. Das im Kolben Zurückgebliebene waren Schmierer, wohl Produkte einer völligen Zersetzung, in denen ich weder Triäthylacetamid noch Triäthylelessigsäure nachweisen konnte. Vielleicht ist es möglich, wenn man die Bedingungen glücklich trifft, dennoch die Reaktion erfolgreich durchzuführen; sicher ist jedoch, daß die Spaltung im Falle des Hexaäthylacetons besonders großen Schwierigkeiten begegnet.

Es erübrigt mir noch, Herrn Prof. Albin Haller und seinem Assistenten Herrn Edouard Bauer für ihr lebenswürdiges Entgegenkommen im Laboratorium bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 5, 752 (1872).

# Synthetische Versuche in der Pyranthronreihe

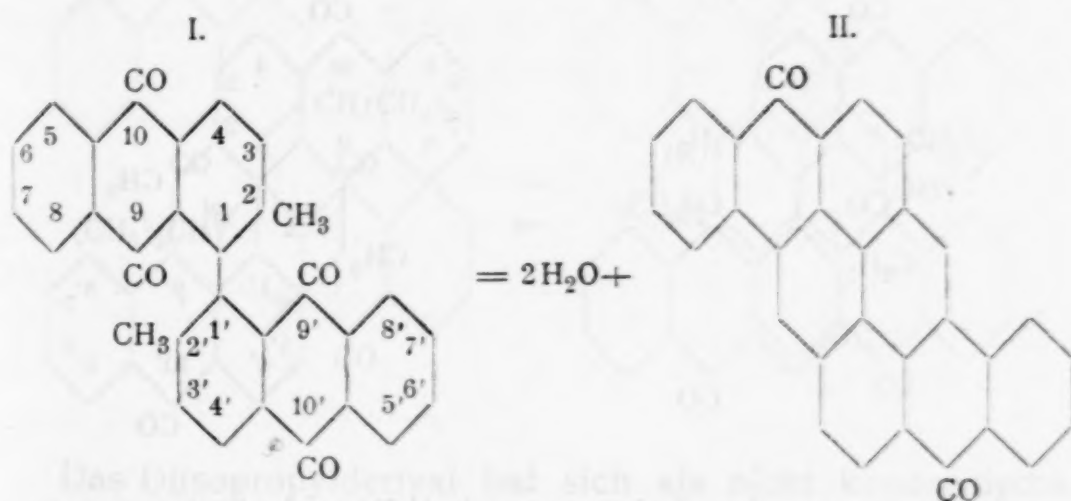
von

Roland Scholl, Julius Potschiwuscheg und Josef Lenko.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1911.)

Wird 2, 2'-Dimethyl-1, 1'-dianthrachinonyl (I) mit geeigneten Kondensationsmitteln behandelt, z. B. mit alkoholischem Kali auf 140 bis 145° erhitzt, so verwandelt es sich unter Wasseraustritt und Eingliederung zweier neuer Kerne in ein hochkondensiertes Ringgebilde, das Pyranthron (II).<sup>1</sup>



Diese Verbindung, selbst von brauner bis rotbrauner Farbe, gibt mit alkalischen Reduktionsmitteln eine fuchsinrote Küpe (Tetrahydropyranthron),<sup>2</sup> welche auf ungebeizter Baumwolle leuchtende Färbungen erzeugt, die an der Luft in Orangegelb bis Feuerrot von unerreichter Echtheit verwandelt werden.

<sup>1</sup> Scholl, Berl. Ber., 43, 346 (1910).

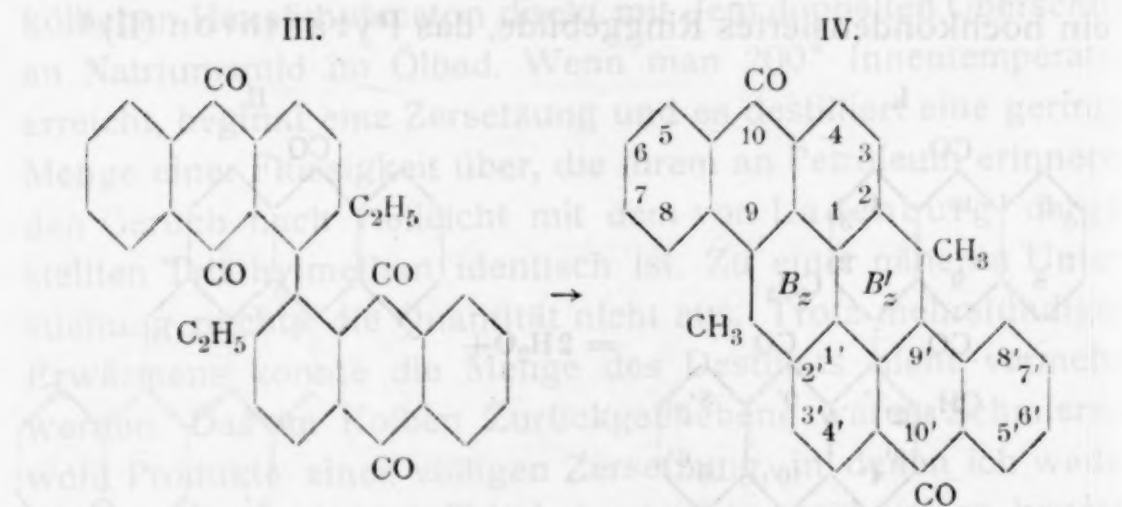
<sup>2</sup> Siehe auch Scholl, Berl. Ber., 44, 1448 (1911).



Dieselbe Reaktion ist durchführbar mit Kernhomologen des 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyls, z. B. 2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-dianthrachinonyl, die dabei in farbhellere, in den Anthrachinonkernen alkylierte Pyranthrone verwandelt werden.<sup>1</sup>

Es war nun von einem gewissen Interesse, festzustellen, ob nach dieser Reaktion auch solche Pyranthronhomologe zugänglich sein würden, in welchen sich die Alkyle in den zwischen die beiden Anthrachinonkomplexe eingegliederten Benzolkernen befänden und welchen Einfluß solche Substituenten auf die Eigenschaften der Muttersubstanz auszuüben vermöchten.

Als Ausgangsstoffe für solche Synthesen kamen in Betracht die noch unbekannten Seitenkettenhomologen des 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyls. Aus dem nächsten Homologen dieser Art, dem 2,2'-Diäthyl-1,1'-dianthrachinonyl (III) durfte man dabei ein Dimethylpyranthron der Formel IV erwarten:



— ein Isomeres des bekannten 4,4'-Dimethylpyranthrons — das nach einem vor kurzem von Scholl entwickelten Nomenklaturprinzip<sup>2</sup> als  $B_z, B'_z$ -Dimethylpyranthron zu bezeichnen sein würde.

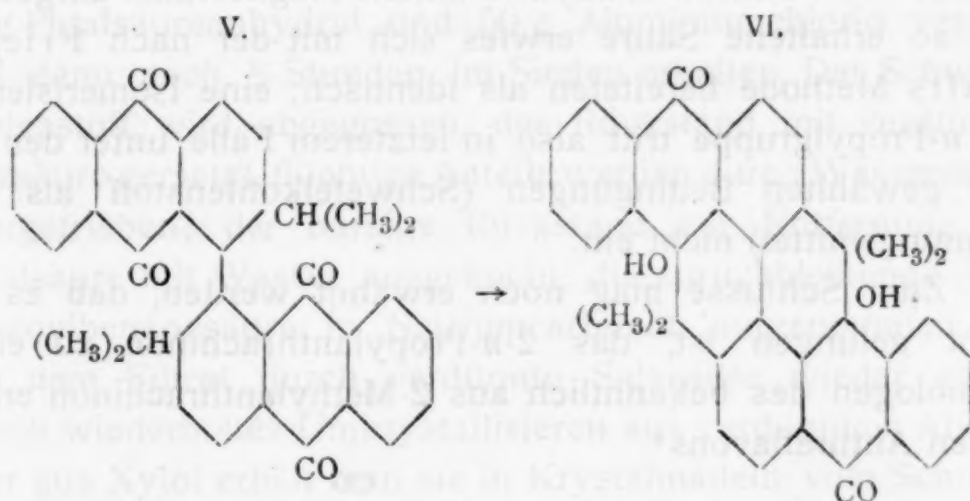
Der Versuch hat diese Annahme bestätigt: 2,2'-Diäthyl-1,1'-dianthrachinonyl läßt sich in der Tat, wenn auch erst bei

<sup>1</sup> Scholl, Berl. Ber., 43, 346 (1910); Scholl, Liese, Michelson und Grunewald, Berl. Ber., 43, 512 (1910).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 44, 1662 (1911).

beträchtlich höherer Temperatur als die Dimethylverbindung, kondensieren unter Bildung des  $B_z, B'_z$ -Dimethylpyranthrons und ganz entsprechend verhält sich 2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl. Auch in diesen Homologen wirken, wie früher für das 4, 4'-Dimethylpyranthron (a. a. O.) mitgeteilt worden ist, die Alkyle hypsochrom, was bekanntlich keineswegs die Regel ist.

Die noch offene Frage nach dem Verlauf der Kondensation der in den Stellungen 2, 2'-dialkylierten 1, 1'-Dianthrachinonyle zu Pyranthron und seinen entsprechenden Homologen, ob dieselbe direkt oder über aldolartige Zwischenprodukte erfolge, haben wir durch die Darstellung und Untersuchung des 2, 2'-Diisopropyl-1, 1'-dianthrachinonyls zu entscheiden versucht. Diese Verbindung kann, wenn überhaupt Reaktion erfolgt, nur ein aldolartiges Kondensationsprodukt geben:



Das Diisopropylderivat hat sich als nicht kondensierbar erwiesen. Diesem Umstande darf man wohl entnehmen, daß die Pyranthronbildung in den anderen Fällen nicht über die Vorstufe eines aldolartigen Produktes, sondern direkt unter Abspaltung zweier Molekeln Wasser verläuft.

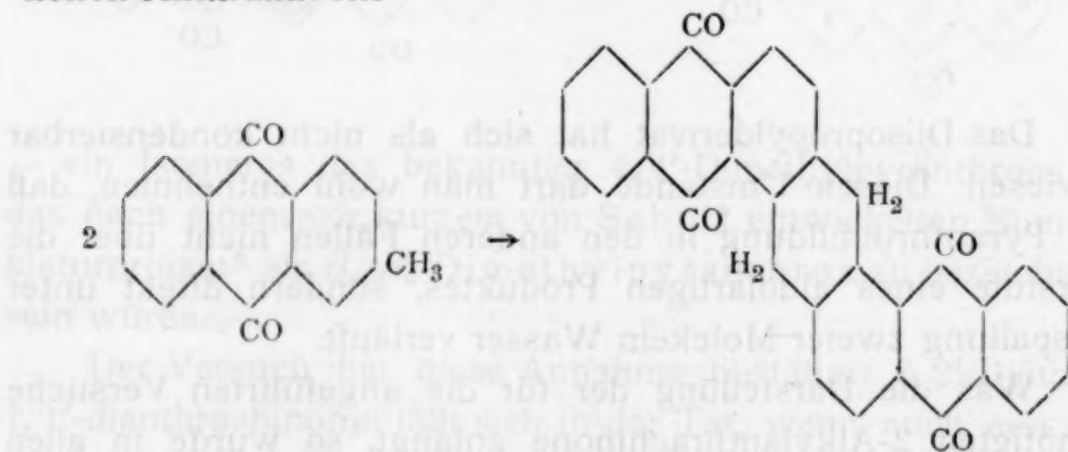
Was die Darstellung der für die angeführten Versuche benötigten 2-Alkylanthrachinone anlangt, so wurde in allen Fällen ausgegangen von den entsprechenden Alkylbenzolen. Diese wurden in bekannter Weise mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid zu den alkylierten Benzoylbenzoesäuren (4-Alkylbenzophenon-2'-carbonsäuren) kondensiert, diese



Säuren, deren glatte Kondensation mittels Vitriolöls zu den alkylierten Anthrachinonen sich wegen eintretender Sulfierung nicht durchführen ließ, zu den alkylierten Benzylbenzoesäuren (4-Alkyldiphenylmethan-2'-carbonsäuren) reduziert, die Benzylbenzoesäuren zu den alkylierten Anthronen kondensiert und letztere zu den entsprechenden Anthrachinonen oxydiert.

Da bekanntlich die Propylgruppe durch Aluminiumchlorid leicht isomerisiert wird, so bedurfte die Darstellung von *n*-Propylo- und *i*-Propylobenzoylbenzoesäure aus *n*-Propyl- und *i*-Propylbenzol nach der Friedel-Crafts'schen Methode mittels Phtalsäureanhydrids und Aluminiumchlorids zur Bestätigung des normalen Verlaufes der Reaktion einer Nachprüfung durch eine eindeutige Synthese. Zu dem Zwecke haben wir eines dieser Isomeren, und zwar die *n*-Propylobenzoylbenzoesäure auch nach der Grignard'schen Reaktion aus *p*-Jod-*n*-propylbenzol und Phtalsäureanhydrid mittels Magnesiums dargestellt. Die so erhaltene Säure erwies sich mit der nach Friedel-Crafts Methode bereiteten als identisch; eine Isomerisierung der *n*-Propylgruppe tritt also in letzterem Falle unter den von uns gewählten Bedingungen (Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel) nicht ein.

Zum Schlusse mag noch erwähnt werden, daß es uns nicht gelungen ist, das 2-*n*-Propylanthrachinon zu einem Homologen des bekanntlich aus 2-Methylanthrachinon erhältlichen Anthraflavons<sup>1</sup>



zu kondensieren, beziehungsweise zu oxydieren. Dieser Mißerfolg war nicht unerwartet, da zur Kondensation des 2, 2'-Di-*n*-propyl-

<sup>1</sup> BASF., D. R. P. 199756 (M. H. Isler); Friedlaender, IX, 793; R. Bohn, Berl. Ber., 43, 1001 (1910).



1, 1'-dianthrachinonyls zum  $B_z, B'_z$ -Diäthylpyranthron, wie erwähnt, eine sehr viel (um etwa  $100^\circ$ ) höhere Temperatur benötigt wird, als bei der Darstellung des Pyranthrons, die Propylgruppe im Anthrachinon also sehr viel schwerer reagiert als das Methyl.

### Experimenteller Teil.

#### I. Synthese des $B_z, B'_z$ -Dimethylpyranthrons.

4 - Äthobenzoyl - o - benzoessäure (4 - Äthylbenzophenon-2'-carbonsäure)  $\text{CO}_2\text{H}(2')\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{C}_2\text{H}_5$ .

Eine auf dem Wasserbad unter Rückfluß siedende Lösung von 20 g Äthylbenzol in  $300 \text{ cm}^3$  Schwefelkohlenstoff wird allmählich mit einer fein gepulverten innigen Mischung von 29 g Phtalsäureanhydrid und 50 g Aluminiumchlorid versetzt und dann noch 8 Stunden im Sieden erhalten. Der Schwefelkohlenstoff wird abgegossen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt, flüchtige Anteile werden durch Wasserdampf übergetrieben, der harzige Rückstand zur Entfernung von Phtalsäure mit Wasser ausgekocht, die zurückbleibende Äthobenzoylbenzoessäure in Natriumcarbonat aufgenommen und aus dem Filtrat durch verdünnte Salzsäure wieder gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus Xylol erhält man sie in Krystallnadeln vom Schmelzpunkt  $122^\circ$ .

0.1842 g Substanz: 0.5084 g  $\text{CO}_2$ , 0.0975 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$
C .....	75.28	75.59
H .....	5.92	5.55

4-Äthobenzoyl-o-benzoessäure löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Beim Erhitzen schlägt diese in Rotbraun um,

indem Kondensation zum Anthrachinonderivate, aber gleichzeitig Sulfierung eintritt. Für die Darstellung des 2-Äthylanthrachinons wurde daher der Umweg über die

**4-Äthobenzyl-*o*-benzoesäure (4-Äthylidiphenylmethan-2'-carbonsäure)  $\text{CO}_2\text{H}(2')\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{C}_2\text{H}_5$**

eingeschlagen. Zu deren Darstellung wurden 10 g 4-Äthobenzoyl-*o*-benzoesäure mit 350 cm<sup>3</sup>  $\frac{2}{1}$ -*n*-Natronlauge, 50 cm<sup>3</sup> ammoniakalischer Kupferlösung — hergestellt durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak zu  $\frac{2}{1}$ -*n*-Kupfersulfat bis zur klaren Lösung — und 20 g Zinkstaub 72 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und alle 12 Stunden 2 g Zinkstaub nebst 5 cm<sup>3</sup> konzentriertem Ammoniak hinzugefügt. Man filtriert, fällt das Filtrat mit Salzsäure, löst den Niederschlag zur Entfernung etwa vorhandenen Laktone der 4-Äthylbenzhydrol-2'-carbonsäure in kaltem verdünntem Natriumcarbonat, fällt wieder mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag wiederholt aus verdünntem Alkohol oder Eisessig. Ausbeute nahezu theoretisch. Die reine Säure bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 86°.

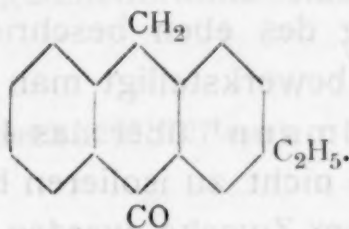
0.1481 g Substanz: 0.4339 g CO<sub>2</sub>, 0.0921 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
C .....	79.90	80.00
H .....	6.95	6.71

Die 4-Äthobenzyl-*o*-benzoesäure löst sich verhältnismäßig leicht in den üblichen organischen Mitteln. In Vitriolöl löst sie sich mit schwach gelber Farbe und wird dabei schon bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester Zeit zu dem entsprechenden Anthronderivat kondensiert.

<sup>1</sup> Vgl. Scholl und Neovius, Berl. Ber., 44, 1081 (1911).

2-Äthylanthron-9  $\rightleftharpoons$  2-Äthylanthranol-9.

Man löst die 4-Äthobenzyl-*o*-benzoesäure bei Zimmertemperatur in 20 Teilen Vitriolöl, läßt, nachdem alles in Lösung gegangen, noch 5 bis 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, dann in Eiswasser einfließen, entzieht dem gelben Niederschlag etwa nicht kondensierte Säure durch kalte verdünnte Sodalösung, bringt ihn dann auf porösen Ton und krystallisiert aus verdünntem Alkohol. Man erhält in guter Ausbeute unregelmäßig geformte, mit Nadeln gemischte hellgelbe Krystalle, die bei 67 bis 75° schmelzen. Es liegt also offenbar eine Mischung der zwei desmotropen Formen vor. Daraus die reine Enolform nach dem Verfahren von Kurt H. Meyer<sup>1</sup> zur Darstellung von Anthranol zu gewinnen, haben wir uns nach einigen vergeblichen Vorversuchen nicht weiter bemüht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Desmotopisomeren ist hier anscheinend größer als dort. Die Analyse des Gemisches ergab:

0.1724 g Substanz: 0.5468 g CO<sub>2</sub>, 0.1036 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O
C .....	86.50	86.49
H .....	6.72	6.35

Das Produkt löst sich in heißer verdünnter Natronlauge vollständig zum Äthylanthranol, in Vitriolöl mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot umschlägt. Es ist schwer löslich in Ligroin und Benzol, leichter in Eisessig und Alkohol und zeigt darin eine schwache grüne Fluoreszenz.

<sup>1</sup> Annalen, 379, 37 (1911).



### 2-Äthylanthrachinon.

Die Umwandlung des eben beschriebenen Produktes in 2-Äthylanthrachinon bewerkstelligt man am besten nach der Methode von F. Goldmann<sup>1</sup> über das 10-Dibrom-2-äthylanthron-9 (das man nicht zu isolieren braucht) mittels Brom und Eisessig. Zu dem Zwecke werden 6.5 g des trockenen Rohproduktes in 60 cm<sup>3</sup> Eisessig suspendiert, 9 g Brom in 45 g Eisessig hinzugefügt, die Flüssigkeit über Nacht stehen gelassen, dann eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und das 2-Äthylanthrachinon durch viel Wasser ausgefällt. Dem gelben Niederschlag wird unverändertes Ausgangsmaterial durch siedende Natronlauge entzogen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das reine 2-Äthylanthrachinon bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 108°.

0.2160 g Substanz: 0.6432 g CO<sub>2</sub>, 0.1028 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
C .....	81.21	81.35
H .....	5.32	5.12

2-Äthylanthrachinon löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol; in Vitriolöl mit rotgelber Farbe, die in der Hitze in Grüngelb übergeht. Mit alkoholischem Ätzkali bis 350° erhitzt gibt es keinen Anthraflavon-artigen Farbstoff.

### 1-Nitro-2-äthylanthrachinon.

Zur Nitrierung des 2-Äthylanthrachinons benützt man zweckmäßig reine, durch einen Luftstrom bei 80° entfärbte und mit wenig Harnstoff versetzte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52. 1 Teil 2-Äthylanthrachinon wird in 7 Teilen Salpetersäure bei 0° gelöst, die Lösung 15 bis 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, in Eiswasser gegossen und der Niederschlag wiederholt aus Eis-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 2436 (1887).

essig oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die reine Verbindung bildet gelblichbraune Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpunkt  $226^{\circ}$ .

0.1722 g Substanz:  $7.8 \text{ cm}^3 \text{ N}$  ( $20^{\circ}$ , 727 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$
N .....	5.01	4.99

Die Verbindung löst sich in kaltem Vitriolöl orangegelb, die Lösung wird beim Erhitzen rot.

Für die Reduktion zum

### 1-Amino-2-äthylanthrachinon

wird der Nitrokörper durch Ausfällen aus seiner Lösung in Eisessig durch Wasser zunächst in amorphe Form gebracht, gut ausgewaschen und dann mit 25 Teilen Wasser, 4 Teilen 25prozentiger Natronlauge und 4 Teilen 25prozentiger mit Schwefelwasserstoff gesättigter Natronlauge eine halbe Stunde bei  $100^{\circ}$  turbinert. Die Farbe schlägt über Grün (Hydroxylaminderivat) in Rot um. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Die reine Verbindung bildet rote Nadeln vom Schmelzpunkt  $153$  bis  $154^{\circ}$ . Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1835 g Substanz:  $9.25 \text{ cm}^3 \text{ N}$  ( $19^{\circ}$ , 728 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
N .....	5.64	5.59

Die Lösung in Vitriolöl ist bei Zimmertemperatur grünlichgelb und wird beim Erhitzen dunkelgelb.

### 1-Jod-2-äthylanthrachinon.

Man löst 1 Teil 1-Amino-2-äthylanthrachinon in 20 Teilen Vitriolöl, versetzt an der Turbine bei  $0^{\circ}$  mit der berechneten



Menge fein gepulvertem reinen Natriumnitrit, trägt nach einstündigem weiteren Turbinieren in 250 Teile Eiswasser ein und filtriert nach einer halben Stunde. Das Filtrat, welches das Diazoniumsulfat enthält, wird mit 1 Teil Jodkalium (auf 1 Teil Aminoderivat) in wenig Wasser versetzt, nach zweistündigem Stehen eine Stunde zum Sieden erhitzt, vom ausgeschiedenen Jodkörper abfiltriert, dieser mit angesäuerter Bisulfitlösung gewaschen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Gelbbraune, glänzende, kleine Blätter vom Schmelzpunkt  $149^{\circ}$ . Die Ausbeute ist gut.

0.1056 g Substanz: 0.0681 g Ag J.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{16}H_{11}O_2J$
J .....	34.86	35.07

### 2-2'-Diäthyl-1-1'-dianthrachinonyl (Formel III).

Die Verknüpfung der beiden Anthrachinonkerne wurde durch Erhitzen des Jodkörpers mit Kupferpulver ausgeführt. 2 g 1-Jod-2-äthylanthrachinon wurden zu dem Zwecke mit 8 g Kupferpulver innig zerrieben, in einem weiten, mit Kohlendioxyd gefüllten Reagensrohr 1 Stunde im Metallbad auf  $240^{\circ}$  (Außentemperatur) erhitzt. Es bildet sich ein geringes Sublimat von 2-Äthylanthrachinon. Man läßt im Kohlendioxyd erkalten und küßt die gepulverte Masse durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und wenig Natriumhydrosulfit auf  $70^{\circ}$  aus. Aus dem heißen roten Filtrat scheidet man durch Lufteinleiten das Diäthyldianthrachinonyl nebst dem in der Reaktion gebildeten Äthylanthrachinon aus und reinigt ersteres durch Umkrystallisieren aus Eisessig, worin es sich erheblich schwerer löst als 2-Äthylanthrachinon und woraus es bei genügender Verdünnung bei längerem Stehen in gelbbraunen Prismen herauskommt. Es schmilzt bei  $315^{\circ}$ . Die Ausbeute beträgt etwa 50% der Theorie.



0.1416 g Substanz: 0.4241 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
C .....	81.68	81.70
H .....	5.02	4.71

2, 2'-Diäthyl-1, 1'-dianthrachinonyl löst sich schwer in den tiefsiedenden üblichen Mitteln, in Vitriolöl in der Kälte gelb, bei Siedehitze violettrot wie 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Mit schmelzendem Kali verwandelt es sich unter Wasserverlust in

**B<sub>z</sub>, B'<sub>z</sub>-Dimethylpyranthron (Formel IV).**

1 g 2, 2'-Diäthyl-1, 1'-dianthrachinonyl wird mit 10 g gepulvertem Kalihydrat und 5 cm<sup>3</sup> Alkohol innig gemischt und nach Zusatz einer Prise wasserfreien Natriumacetats, das die gleichmäßige Verteilung in der Schmelze befördert, in einem offenen Gefäße in einem Bade auf 260° (Außentemperatur) erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Die erkaltete Schmelze wird mit viel Wasser aufgenommen und in die durch die entstandenen Reduktionsprodukte des Dimethylpyranthrons violett gefärbte Flüssigkeit Luft bis zur Entfärbung eingeblasen. Man filtriert von dem braunen flockigen Niederschlag ab und entzieht diesem etwa unangegriffenes Diäthyl-1,1'-dianthrachinonyl durch längeres Auskochen mit 100 Teilen Eisessig. Den Rückstand kann man nötigenfalls durch Verküpen mit verdünnter Natronlauge und etwas Natriumhydrosulfit bei 70° in Lösung bringen und aus dem Filtrat durch Lufteinblasen wieder fällen. In krystallinischer Form konnten wir die Verbindung nicht erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt weit oberhalb 300°. Die Ausbeute beträgt etwa 50% der Theorie.

0.1216 g Substanz: 0.3940 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
N .....	88.37	88.46
H .....	4.21	4.18

$B_z, B'_z$ -Dimethylpyranthron ist außerordentlich schwer löslich in den tiefersiedenden Mitteln mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, verhältnismäßig leicht in siedendem Nitrobenzol. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist violett. Mit verdünnter Natronlauge und wenig Natriumhydrosulfit erwärmt, gibt es eine tiefviolette Küpe, die auf ungebeizte Baumwolle zieht. Nach dem Auswaschen und Verhängen wird die Färbung braungelb, weicht also im Ton etwas ab von dem Goldgelb der Färbungen mit 4, 4'-Dimethylpyranthron.<sup>1</sup> Durch kurzes Behandeln mit heißem Bromwasser erhält sie einen rötlichen Stich.

## II. Synthese des $B_z, B'_z$ -Diäthylpyranthrons.

4-*n*-Propylobenzoyl-*o*-benzoesäure (4-*n*-Propylbenzophenon-2'-carbonsäure)  $\text{CO}_2\text{H}(2')\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{C}_3\text{H}_7 n$ .

1. Aus *n*-Propylbenzol, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid.

16 g *n*-Propylbenzol werden in 160 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff unter allmählichem Zusatz von 20 g Phtalsäureanhydrid und 36 g Aluminiumchlorid 9 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, die in üblicher Weise isolierte rohe *n*-Propylbenzophenoncarbonsäure durch siedendes Chloroform von darin unlöslicher Phtalsäure getrennt und der Verdampfungsrückstand des Chloroforms (Ausbeute gegen 90% der Theorie) aus sehr viel (etwa 1:4000) mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisiert. Die bei ungenügender Verdünnung sich zuerst ölig ausscheidende Verbindung erstarrt allmählich zu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 126°. Für die Analyse wurde sie bei 120° getrocknet.

0.1061 g Substanz: 0.2959 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$
C .....	76.06	76.09
H .....	5.78	6.01

<sup>1</sup> Scholl, Berl. Ber., 43, 355 (1910).



Die Säure ist sehr leicht löslich in Eisessig, verhältnismäßig schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Ihr Staub reizt zum Niesen.

## 2. Aus *p*-Jod-*n*-propylbenzol und Phtalsäureanhydrid nach Grignard.

Das *p*-Jod-*n*-propylbenzol<sup>1</sup> haben wir mit durch Jod aktiviertem Magnesium in der Weise leicht zur Reaktion bringen können, daß wir letzteres durch ätherisches Methyljodid anätzten, dieses abgossen und nun das ätherische Jodpropylbenzol hinzufügten. Im übrigen arbeiteten wir nach den Angaben von Pickles und Weizmann<sup>2</sup> zur Darstellung von 1-Naphtoyl-*o*-benzoesäure aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin. Die rohe Säure wurde durch Wasserdampf von flüchtigen Beimengungen, durch Umfällen aus viel verdünnter Natronlauge von unveränderter Phtalsäure, durch Lösen in heißem Äther von darin unlöslichen Anteilen befreit, auf porösem Ton getrocknet und aus angesäuertem Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 124 bis 125°, die sich mit den nach Methode 1 erhaltenen als identisch erwiesen. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.1351 g Substanz: 0.3758 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
C .....	75.86	76.09
H .....	5.85	6.01

<sup>1</sup> Louis, Berl. Ber., 16, 105 (1883); Francksen, Berl. Ber., 17, 1221 (1884); Willgerodt, Annalen, 327, 301 (1903). Das *p*-Amino-*n*-propylbenzol, dessen Bereitung mit den Apparaturen unseres Institutes eine recht umständliche Arbeit gewesen wäre — das Verfahren von Schultz, Berl. Ber., 42, 3614 (1909) war noch nicht veröffentlicht — hat uns die Badische Anilin- und Soda-fabrik in lebenswürdigster Weise als Rohprodukt hergestellt, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen. Daß obiges Jodpropylbenzol die Normalpropylgruppe enthält, ergibt sich aus dem Vergleich der aus seinem Vorläufer, dem *p*-Propylanilin, von Francksen dargestellten *p*-Propylbenzoesäure vom Schmelzpunkt 137° mit der *p*-Isopropylbenzoesäure vom Schmelzpunkt 115.5° von Constam und Goldschmidt, Berl. Ber., 21, 1158 (1888).

<sup>2</sup> Proc. chem. Soc., 20, 201 (1904).



Dieser Weg zur Synthese der Säure, der nur zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung eingeschlagen wurde, ist als Darstellungsmethode wegen der umständlichen Beschaffung des Ausgangsmaterials nicht zu empfehlen.

**4 - *n* - Propylobenzyl - *o* - benzoessäure (4 - *n* - Propyldiphenylmethan - 2'-carbonsäure)**  $\text{CO}_2\text{H}(2')\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{C}_3\text{H}_7\text{-}n$ .

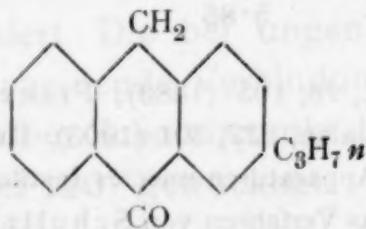
Die Reduktion wurde in derselben Weise bewerkstelligt wie die der entsprechenden Äthylverbindung, nur benutzten wir zum Lösen statt der dort verwendeten  $350\text{ cm}^3$   $\frac{2}{1}$ -*n*-Natronlauge  $400\text{ cm}^3$  konzentriertes Ammoniak, wodurch die Reaktion hier schon nach 24 Stunden zu Ende ging. Aus Wasser kristallisiert die Säure in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 80 bis 81°. Sie ist schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton.

0.1144 g Substanz; 0.3361 g  $\text{CO}_2$ , 0.0758 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$
C .....	80.13	80.27
H .....	7.41	7.14

**2-*n*-Propylanthon-9  $\rightleftharpoons$  2-*n*-Propylanthranol-9.**



Die Kondensation der 4-*n*-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure zum 2-*n*-Propylanthon-9 führt man mittels Vitriolöls in derselben Weise durch wie oben für das nächst niedere Homologe beschrieben. Das Rohprodukt kristallisiert man aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle und erhält so feine gelbliche mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 60 bis 61°, nur zum Teil löslich in kalter verdünnter

Natronlauge, also ein Gemisch von Keto- und Enolform darstellend. Sie sind leicht löslich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton.

0.1132 g Substanz: 0.3586 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O
C .....	86.40	86.44
H .....	6.88	6.78

### 2-*n*-Propylanthrachinon.

Für die Darstellung dieser Verbindung aus der vorangehenden haben wir wie beim 2-Äthylanthrachinon den Weg über das 10-Dibrom-2-*n*-propylanthron-9 beschritten, welches dabei nicht isoliert zu werden braucht. Eine Lösung von 1 Teil rohem 2-*n*-Propylanthron (-anthranol) in 60 Teilen Eisessig wird mit 1.36 Teilen Brom in Eisessig über Nacht stehen gelassen, dann eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt durch Wasser gefällt, mit Natronlauge ausgekocht und aus verdünntem Alkohol mit wenig Tierkohle umkrystallisiert. Es bildet in reinem Zustande gelbliche feine Nadeln vom Schmelzpunkt 98 bis 99°. Für die Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0.0914 g Substanz: 0.2729 g CO<sub>2</sub>, 0.0445 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C .....	81.43	81.60
H .....	5.45	5.60

2-*n*-Propylanthrachinon löst sich schon in der Kälte leicht in den meisten üblichen organischen Mitteln. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rotgelb und schlägt mit konzentrierter Salpetersäure in Grüngelb um. In verdünnter heißer Natronlauge löst

es sich nach Zusatz von wenig Natriumhydrosulfit mit roter Farbe. Durch 10 bis 20stündige Einwirkung von siedender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.37 wird es abgebaut zur Anthrachinon-2-carbonsäure. Es gibt beim Verschmelzen mit Ätzkali mit oder ohne Zusatz von Alkohol bis 350° keinen anthraflavonartigen Farbstoff, bleibt vielmehr im wesentlichen unverändert.

### 1-Nitro-2-*n*-propylanthrachinon.

Zur Einführung einer Nitrogruppe in das 2-*n*-Propylanthrachinon kann man eine Lösung des letzteren in Vitriolöl unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Kaliumnitrat versetzen, 36 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen und die Lösung in Eiswasser einrühren. Ein reineres Produkt erhält man aber aus 2-*n*-Propylanthrachinon mit entfärbter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52, wobei man wie beim 2-Äthylanthrachinon verfährt. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in gelblichen Tafeln vom Schmelzpunkt 180°.

0.1627 g Substanz: 7.65 cm<sup>3</sup> N (24°, 729 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N
N .....	5.18	4.75

Die Verbindung ist unlöslich in Äther, recht schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, leicht in Chloroform. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist grüngelb und schlägt in der Hitze in rotbraun um.

Die Reduktion zum

### 1-Amino-2-*n*-propylanthrachinon

wurde genau so durchgeführt wie bei der entsprechenden Äthylverbindung. Der Amidokörper scheidet sich aus Eisessig in schönen roten, lanzettförmigen, metallisch glänzenden Kry stallen aus und schmilzt bei 172 bis 173°. Er ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, Alkohol und



Chloroform, leichter in Eisessig. Für die Analyse wurde bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

0.2569 g Substanz:  $13 \text{ cm}^3 \text{ N}$  ( $20^{\circ}$ , 730 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$
N .....	5.66	5.29

Das

### 1-Jod-2-*n*-propylanthrachinon

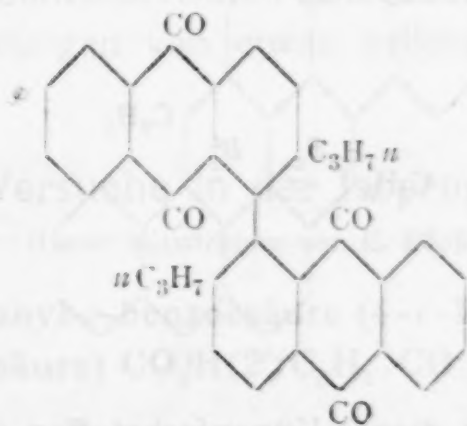
gewinnt man in derselben Weise wie das 1-Jod-2-äthylanthrachinon. Es krystallisiert aus Eisessig in schönen lanzettförmigen, goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $148$  bis  $149^{\circ}$ . Von Vitriolöl wird es mit rotbrauner Farbe gelöst.

0.0900 g Substanz: 0.0556 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{J}$
J .....	33.39	33.76

### 2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl.



Die Darstellung erfolgte wie üblich durch einstündiges Erhitzen des 1-Jod-2-*n*-propylanthrachinons mit Kupferpulver in Kohlendioxyd auf  $200^{\circ}$ . Das Produkt wurde durch Umküpen von Kupfer und Kupferjodür und durch Behandeln mit Alkohol

von Zimmertemperatur von beigemengtem 2-*n*-Propylanthrachinon befreit. 2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl ist in kaltem Alkohol und Eisessig im Gegensatz zum 2-*n*-Propylanthrachinon sehr wenig löslich. In deutlichen Krystallen konnten wir es nicht erhalten. Seinen Schmelzpunkt fanden wir auffallend tief bei 214 bis 215°. Seine Lösungsfarbe in Vitriolöl ist braun und geht bei etwa 80° in Dunkelgrün, bei etwa 220° in Violettrot über. Für die Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

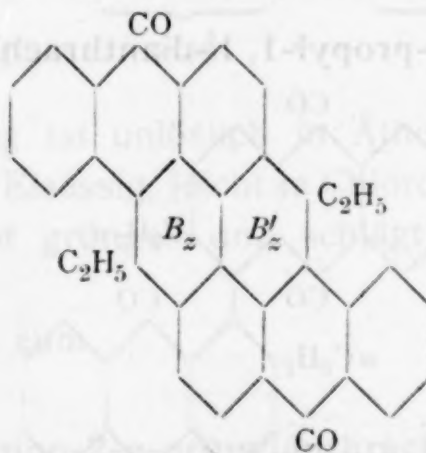
0.0997 g Substanz: 0.3004 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
C .....	82.17	81.92
H .....	5.55	5.22

Erhitzt man die Lösung in Vitriolöl mit Kupferpulver auf 50°, so schlägt die braune Farbe in reines Grün um, ein Hinweis auf die Bildung des von uns nicht isolierten 2, 2'-Di-*n*-propyl-meso-benzdianthrons.<sup>1</sup>

#### *B*<sub>3</sub>, *B'*<sub>3</sub>-Diäthylpyranthron.



Zur Darstellung dieses Küpenfarbstoffes aus dem 2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl verschmilzt man 10 Teile des letzteren mit 20 Teilen gepulvertem Ätzkali und 8 Teilen Äthyl-

<sup>1</sup> Vgl. Scholl und Mansfeld, Berl. Ber., 43, 1734 (1910).

alkohol in einem offenen Gefäß 1 Stunde in einem Bade von 250 bis 260°. Man nimmt die Schmelze in Wasser auf und leitet Luft hindurch, bis der als Reduktionsprodukt in der violetten Lösung befindliche Teil des Farbstoffes als gelbbraunes Pulver ausgefällt ist. Durch Auskochen mit Eisessig läßt sich das Rohprodukt von etwaigen Beimengungen befreien. In deutlich krystallinischem Zustande ließ sich der Farbstoff nicht erhalten.

0.1037 g Substanz: 0.3351 g CO<sub>2</sub>, 0.0467 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
C .....	88.13	88.28
H .....	5.04	4.80

*B*<sub>z</sub>, *B'*<sub>z</sub>-Diäthylpyranthron ist recht schwer, aber doch bedeutend leichter löslich in den üblichen tiefsiedenden Mitteln als *B*<sub>z</sub>, *B'*<sub>z</sub>-Dimethylpyranthron, mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, in den hochsiedenden, wie Nitrobenzol, in der Siedehitze verhältnismäßig leicht mit rotbrauner Farbe. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist blau wie bei Pyranthron. Mit verdünnter Natronlauge und wenig Natriumhydrosulfit erwärmt, gibt es eine tiefrotviolette Küpe von großer Verwandtschaft zu ungebeizter Baumwolle. Durch Auswaschen und Verhängen erhält man Färbungen von etwas hellerem Ton als mit Pyranthron.

### III. Versuche in der Isopropylreihe.

(Unter Mitwirkung von E. Böcker.)

**4-*i*-Propylobenzoyl-*o*-benzoesäure (4-*i*-Propylbenzophenon-2'-carbonsäure)** CO<sub>2</sub>H(2')C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(4)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>*i*.

Diese Säure haben wir nach demselben Verfahren wie die *n*-Propylverbindung dargestellt und sie durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie krystallisiert daraus in feinen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 133 bis 134°.



0.1423 g Substanz: 0.3975 g CO<sub>2</sub>, 0.0753 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
C .....	76.18	76.08
H .....	5.92	6.02

Die Säure ist leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser (etwa 1 : 4000), unlöslich in Ligroin.

**4-*i*-Propylobenzyl-*o*-benzoesäure(4-*i*-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure) CO<sub>2</sub>H(2')C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(4)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>*i*.**

Die Reduktion der 4-*i*-Propylbenzophenon-2'-carbonsäure zu 4-*i*-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure erfolgt quantitativ bei 48stündigem Kochen von 20 g Säure in 620 g <sup>2</sup>/<sub>1</sub>-*n* Natronlauge mit 40 g Zinkstaub und 100 cm<sup>3</sup> ammoniakalischer Kupferlösung — hergestellt durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak zu <sup>2</sup>/<sub>1</sub>-*n* Kupfersulfat bis zur klaren Lösung — am Rückflußkühler. Das aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällte Produkt wird zur Entfernung von Spuren des Laktons der *i*-Propylbenzhydrylcarbonsäure in kalter Sodalösung aufgenommen und aus dem Filtrat durch Salzsäure wieder gefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Säure in Blättchen vom Schmelzpunkt 111°.

0.1116 g Substanz: 0.3272 g CO<sub>2</sub>, 0.0728 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
C .....	79.97	80.27
H .....	7.29	7.14

Die Kondensation der Säure mittels Vitriolöls zum

**2-*i*-Propylanthon-9 ⇌ 2-*i*-Propylanthranol-9**

erfolgt in 5 bis 10 Minuten bei Zimmertemperatur wie bei der entsprechenden Äthylverbindung. Das durch Eingießen der

Schmelze in Eiswasser und Ausäthern gewonnene Rohprodukt ist bei Zimmertemperatur ein gelbbraunes Öl, das bei 0° fest wird. Man kann es auch erhalten durch einstündiges Erhitzen der 4-*i*-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure mit 3 Teilen geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink auf 120 bis 130°.

Das Produkt ist jedenfalls ein Gemisch von 2-*i*-Propylanthon-9 mit dem entsprechenden Anthranol. Wir haben es nicht weiter untersucht, sondern sofort in

### 2-*i*-Propylanthrachinon

verwandelt, indem wir 12 g in 250 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst mit 16.4 g Brom in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig, wie bei der *n*-Propylverbindung beschrieben, in Reaktion brachten. Man isoliert das *i*-Propylanthrachinon durch Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser, Neutralisieren mit calcinierter Soda und Ausäthern, behandelt den öligen Ätherrückstand mit heißer verdünnter Natronlauge, nimmt wieder mit Äther auf und sublimiert den neuen Ätherrückstand, der bei Zimmertemperatur fest wird, im Kohlendioxidstrom. Es sublimiert ein alsbald zu konzentrisch angeordneten gelblichen Nadeln erstarrendes Öl. Die Verbindung hat den auffallend tiefen Schmelzpunkt 44 bis 45° (2-*n*-Propylanthrachinon 98 bis 99°, 2-Äthylanthrachinon 108°). Sie löst sich verhältnismäßig leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, schwer in Aceton. Ihre Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rot. Für die Analyse wurde sie bei 70° getrocknet.

0.1185 g Substanz: 0.3542 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C .....	81.52	81.60
H .....	5.49	5.60

### 1-Nitro-2-*i*-propylanthrachinon.

Die Nitrierung wird mit entfärbter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52 ausgeführt, wie beim 2-Äthylanthra-

chinon beschrieben. Das 1-Nitro-2-*i*-propylanthrachinon krystallisiert aus Eisessig in kleinen gelblichen Tafeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211°. Es ist unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und Chloroform. In Vitriolöl löst es sich schwer mit grüngelber Farbe, die in der Hitze in Rotbraun übergeht.

0.2563 g Substanz: 11.4 cm<sup>3</sup> N (21°, 729 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N
N .....	4.95	4.74

#### 1-Amino-2-*i*-propylanthrachinon.

Die wie das entsprechende Äthylderivat dargestellte Verbindung krystallisiert aus Eisessig in roten Krystallblättern, aus Alkohol, worin sie sehr viel schwerer löslich, in Nadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer. Sie schmilzt bei 146°, beginnt aber schon unterhalb dieser Temperatur zu sublimieren. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist grünlichgelb und wird in der Hitze rotbraun. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.5216 g Substanz: 26.2 cm<sup>3</sup> N (21°, 721 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N
N .....	5.66	5.29

#### 1-Jod-2-*i*-propylanthrachinon.

1 Teil 1-Amino-2-*i*-propylanthrachinon wird in 20 Teilen Vitriolöl gelöst, mit festem Natriumnitrit diazotiert und weiter in die Jodverbindung verwandelt, wie für 1-Jod-2-äthylanthrachinon angegeben. Das 1-Jod-2-*i*-propylanthrachinon krystalli-



siert aus Eisessig in schönen gelben Nadelbüscheln und schmilzt bei 133 bis 134°. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rotbraun und wird in der Hitze rot, indem sich die Substanz gleichzeitig zersetzt.

0.1109 g Substanz: 0.0376 g Jod (nach Dennstedt).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2J$
J .....	33.90	33.76

### 2, 2'-Di-*i*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl.

Aus dem Jodkörper durch einstündiges Erhitzen mit 4 Teilen Kupferpulver in Kohlendioxyd auf 200°. Die erkaltete und gepulverte Masse wird zunächst zur Entfernung des in der Reaktion gebildeten 2-*i*-Propylanthrachinons einige Stunden mit Äther hingestellt, der Äther scharf abgesaugt und der mit Äther gewaschene Rückstand erschöpfend mit siedendem Chloroform ausgezogen. Aus dem Chloroformfiltrat erhält man durch Eindunsten das 2, 2'-Di-*i*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl in anscheinend rhomboedrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 326°. Die Ausbeute beträgt etwa 75% der Theorie.

0.0716 g Substanz: 0.2147 g CO<sub>2</sub>, 0.0375 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{26}O_4$
C .....	71.78	81.92
H .....	5.86	5.22

Die Verbindung ist schwer löslich in den üblichen organischen Mitteln, verhältnismäßig leicht in Chloroform; ziemlich schwer löslich auch in Vitriolöl, rotgelb, in der Hitze weinrot. Diese Lösung wird, nach Zusatz von Kupferpulver auf 50°

chinon beschrieben. Das 1-Nitro-2-*i*-propylanthrachinon krystallisiert aus Eisessig in kleinen gelblichen Tafeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211°. Es ist unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und Chloroform. In Vitriolöl löst es sich schwer mit grüngelber Farbe, die in der Hitze in Rotbraun übergeht.

0.2563 g Substanz: 11.4 cm<sup>3</sup> N (21°, 729 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N
N .....	4.95	4.74

#### 1-Amino-2-*i*-propylanthrachinon.

Die wie das entsprechende Äthylderivat dargestellte Verbindung krystallisiert aus Eisessig in roten Krystallblättern, aus Alkohol, worin sie sehr viel schwerer löslich, in Nadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer. Sie schmilzt bei 146°, beginnt aber schon unterhalb dieser Temperatur zu sublimieren. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist grünlichgelb und wird in der Hitze rotbraun. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.5216 g Substanz: 26.2 cm<sup>3</sup> N (21°, 721 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N
N .....	5.66	5.29

#### 1-Jod-2-*i*-propylanthrachinon.

1 Teil 1-Amino-2-*i*-propylanthrachinon wird in 20 Teilen Vitriolöl gelöst, mit festem Natriumnitrit diazotiert und weiter in die Jodverbindung verwandelt, wie für 1-Jod-2-äthylanthrachinon angegeben. Das 1-Jod-2-*i*-propylanthrachinon krystalli-

siert aus Eisessig in schönen gelben Nadelbüscheln und schmilzt bei 133 bis 134°. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rotbraun und wird in der Hitze rot, indem sich die Substanz gleichzeitig zersetzt.

0.1109 g Substanz: 0.0376 g Jod (nach Dennstedt).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2J$
J .....	33.90	33.76

### 2, 2'-Di-*i*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl.

Aus dem Jodkörper durch einstündiges Erhitzen mit 4 Teilen Kupferpulver in Kohlendioxyd auf 200°. Die erkaltete und gepulverte Masse wird zunächst zur Entfernung des in der Reaktion gebildeten 2-*i*-Propylanthrachinons einige Stunden mit Äther hingestellt, der Äther scharf abgesaugt und der mit Äther gewaschene Rückstand erschöpfend mit siedendem Chloroform ausgezogen. Aus dem Chloroformfiltrat erhält man durch Eindunsten das 2, 2'-Di-*i*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl in anscheinend rhomboedrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 326°. Die Ausbeute beträgt etwa 75% der Theorie.

0.0716 g Substanz: 0.2147 g CO<sub>2</sub>, 0.0375 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{26}O_4$
C .....	71.78	81.92
H .....	5.86	5.22

Die Verbindung ist schwer löslich in den üblichen organischen Mitteln, verhältnismäßig leicht in Chloroform; ziemlich schwer löslich auch in Vitriolöl, rotgelb, in der Hitze weinrot. Diese Lösung wird, nach Zusatz von Kupferpulver auf 50°



erhitzt, grün, was auf die Bildung von 2,2'-Di-*i*-propyl-meso-benzdianthron<sup>1</sup> hinweist.

2,2'-Di-*i*-propyl-1,1'-dianthrachinonyl wird beim Verschmelzen mit Ätzkali mit oder ohne Zusatz von Alkohol innerhalb der in Frage kommenden Temperaturgrenzen anscheinend nicht verändert, gibt jedenfalls keinen pyranthronartigen Farbstoff.

<sup>1</sup> Vgl. Scholl und Mansfeld, Berl. Ber., 43, 1734 (1910).

## Über Verbindungen der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Kohlenwasserstoffen

(II. Mitteilung)

von

**Otto Morgenstern.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1911.)

Vor einiger Zeit berichtete ich, daß die 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure, ähnlich wie die Pikrinsäure, befähigt ist, mit Kohlenwasserstoffen Verbindungen einzugehen, und beschrieb eine Reihe derartiger Produkte.<sup>1</sup> Bei denselben ist die Zersetzlichkeit durchwegs größer als bei den entsprechenden Pikraten und bereitete in einigen Fällen bei den Versuchen zur Reindarstellung der Verbindungen solche Schwierigkeiten, daß mit den gebräuchlichen Hilfsmitteln der organischen Chemie nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, in welchen Molekularverhältnissen die Einwirkung zwischen Kohlenwasserstoff und Dinitroparaoxybenzoesäure vor sich gegangen war, ja, ob sie überhaupt stattgefunden hatte.

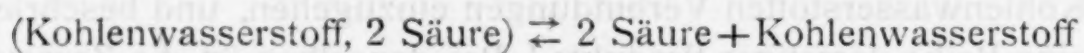
In der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht, auf physikochemischem Wege eine Entscheidung zu ermöglichen. Um bei der Pikrinsäure festzustellen, in welchen Molekularverhältnissen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen existenzfähig sind, bedient sich Kremann<sup>2</sup> der Aufstellung eines Mischschmelzpunktdiagrammes für gegenseitig wechselnde Kohlenwasserstoff- und Trinitrophenolmengen und schließt

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXXI, 285 (1910).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XXV, 1245 (1904).

aus den etwa vorkommenden Unregelmäßigkeiten der Kurve auf die Existenz und Zusammensetzung des entsprechenden Pikrates. Diese Methode mußte jedoch für die Dinitroparaoxybenzoesäure ausgeschlossen werden, obgleich sie gestattet, in einer Versuchsreihe auch mehrere verschieden zusammengesetzte Verbindungen festzustellen, denn es war zu befürchten, daß bei den hohen Schmelz-, beziehungsweise Zersetzungstemperaturen der Verbindungen diese in der Schmelze vollständig in Säure und Kohlenwasserstoff zerfallen sein würden. Für solche Fälle aber ist die Kremann'sche Methode ihrem Wesen nach nicht anwendbar.

Bessere Resultate glaubte ich von einer Messung des Gleichgewichtszustandes zwischen Kohlenwasserstoff und Säure in alkoholischer Lösung erwarten zu dürfen. Die Verbindungen, deren Existenz zu beweisen wünschenswert war, hatten nach den Analysenzahlen die Zusammensetzung: zwei Moleküle Säure auf ein Molekül Kohlenwasserstoff. Nach dem Massenwirkungsgesetz mußte somit für das Gleichgewicht



im Lösungsmittel die Gleichung  $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} = \text{konstant}$  gelten, wobei  $c_1$  die Konzentration der freien Säure,  $c_2$  die Konzentration des freien Kohlenwasserstoffes und  $c_3$  die Konzentration der Verbindung bedeutet.

Zur Prüfung dieser Gleichung wurden je zwei Versuchsreihen angelegt, welche  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  zu bestimmen gestatteten. Bei der ersten wurden in alkoholische Lösungen von Dinitroparaoxybenzoesäure, die noch feste Säure als Bodenkörper enthielten, kleine Mengen Kohlenwasserstoff eingetragen. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde durch Eindunsten eines aliquoten Teiles der Lösung der Gesamtrückstand bestimmt und in diesem die Säure durch Titration und der Kohlenwasserstoff als Differenz beider ermittelt.

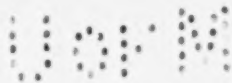
In einer solchen Lösung, die etwas undissoziierte Verbindung enthält, setzt sich die gesamte in Lösung befindliche Säuremenge aus dem Anteil der freien Säure und der in der undissoziierten Verbindung gebundenen Säure zusammen.



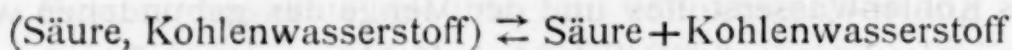
Durch eine Löslichkeitsbestimmung in kohlenwasserstofffreier gesättigter Säurelösung wird nun die Menge freier Nitrosäure bestimmt, die in jeder Lösung, welche feste Säure als Bodenkörper enthält — somit auch in allen Lösungen der Versuchsreihe — vorhanden sein muß. In Molen ausgedrückt, ist das die Größe  $c_1$ . Durch Subtraktion dieser Menge freier Säure von der bei den einzelnen Versuchen jeweils gefundenen Gesamtsäuremenge erhält man die Menge der gebundenen Säure und kann daraus die Konzentration der Verbindung,  $c_3$ , und die Menge des gebundenen Kohlenwasserstoffes berechnen. Aus der durch Löslichkeitsbestimmung ermittelten Gesamtmenge des Kohlenwasserstoffes und der Menge des gebundenen wird der in der Lösung befindliche freie Kohlenwasserstoff und seine Konzentration  $c_2$  ermittelt.

In der zweiten Versuchsreihe wird der Kohlenwasserstoff als Bodenkörper gehalten und kleine Mengen von Dinitroparaoxybenzoesäure werden eingetragen. Durch eine Löslichkeitsbestimmung in säurefreier gesättigter Lösung wird die Menge des freien Kohlenwasserstoffes und damit auch der für die gesamte Reihe konstante Wert  $c_2$  bestimmt. Auf die gleiche Weise wie in der ersten Versuchsreihe lassen sich auch bei den einzelnen Versuchen Gesamtsäure und gesamter Kohlenwasserstoff bestimmen. Aus der Differenz der in jeder Lösung ermittelten gesamten Kohlenwasserstoffmenge und dem freien Kohlenwasserstoff wird die Menge der Verbindung, der Wert  $c_3$ , und die Menge der gebundenen Säure berechnet. Gesamtsäure minus gebundene Säure gibt die freie Säure und die Größe  $c_1$ . Die in beiden Versuchsreihen ermittelten Werte für  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  sollen, in die Gleichung  $\frac{c_1^2 c_2}{c_3}$  eingesetzt, die gleiche Konstante ergeben.

Nach den Versuchsergebnissen der ersten Mitteilung war nur bei dem Fluoren und Reten die Existenz und Zusammensetzung der Verbindungen mit der Dinitroparaoxybenzoesäure zweifelhaft. Um jedoch die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, wurde zunächst auch das Phenanthren der Untersuchung unterworfen. Dieses liefert mit der Dinitroparaoxybenzoesäure ebenfalls eine Verbindung, die auf ein Molekül



Kohlenwasserstoff zwei Moleküle Säure enthält. Die früher mitgeteilten Resultate konnten keine Zweifel an der Existenz der Verbindung erwecken und ließen daher das Phenanthren zu orientierenden Versuchen geeignet erscheinen. Diese führten jedoch unerwarteterweise zur Auffindung einer Verbindung, die auf ein Molekül Phenanthren nur ein Molekül Dinitroparaoxybenzoesäure enthielt. Es zeigte sich, daß in der Versuchsreihe, welche Phenanthren als Bodenkörper enthielt, die einzelnen Bestimmungen nicht für  $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$ , sondern für  $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$  eine Konstante ergaben, daß also ein Gleichgewicht:



vorlag. Andererseits wies die Reihe mit Dinitroparaoxybenzoesäure als Bodenkörper auf eine Verbindung (2 Säure, 1 Kohlenwasserstoff) hin.

Ebenso lagen die Verhältnisse bei dem Fluoren und bei dem Reten. Auch hier wiesen die Resultate der Bestimmungen auf die Existenz zweier Verbindungen hin.

Es wurde natürlich versucht, die drei äquimolekularen Verbindungen der Dinitroparaoxybenzoesäure mit dem Phenanthren, Reten und Fluoren zu isolieren. Sie haben die gleichen Eigenschaften wie die Verbindungen, die zwei Moleküle Säure auf ein Molekül Kohlenwasserstoff enthalten, und sind ebenso leicht zersetzlich wie diese.

## Experimenteller Teil.

### Phenanthren.

Die Anordnung der Versuche war im wesentlichen die gleiche, die Behrend<sup>1</sup> bei seinen Untersuchungen über die Dissoziation von Doppelverbindungen traf. Für die Bestimmung der Löslichkeit wurden zylindrische Einschmelzgefäße verwendet, die durch strömenden Dampf vom löslichen Alkali befreit waren. In diese wurden eingefüllt:

<sup>1</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, XV, 183 (1895).

## Versuchsreihe A.

Nr.	Dinitroparaoxybenzoesäure	Phenanthren	Alkohol
1	3 g	—	75 cm <sup>3</sup>
2	3	—	75
3	2·70	0·10 g	75
4	3·06	0·21	75
5	2·70	0·39	75
6	2·73	0·77	75
7	2·71	1·07	75

## Versuchsreihe B.

Nr.	Dinitroparaoxybenzoesäure	Phenanthren	Alkohol
8	—	6·69 g	75 cm <sup>3</sup>
9	0·16 g	6·50	75
10	0·26	6·70	75
11	0·45	6·61	75
12	0·65	6·55	75
13	0·91	6·71	75

Die angegebenen Alkoholmengen wurden nicht ganz genau abgemessen.

Die verwendete Dinitroparaoxybenzoesäure stammte von der früheren Untersuchung her; sie wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt von 249 bis 249·5°. Zur Reinigung des Phenanthrens wurde dessen Pikrinsäureverbindung hergestellt und diese aus Benzol so lange umkrystallisiert, bis sie an Stelle der ursprünglichen rötlichgelben Färbung eine rein gelbe Farbe angenommen hatte. Die rötliche Farbe der Rohverbindung ist möglicherweise auf eine Verunreinigung durch Carbazol zurückzuführen, wenigstens würde hierfür die Blaufärbung beim Erhitzen des käuflichen reinen Phenanthrens mit konzentrierter Schwefel-



säure sprechen.<sup>1</sup> Reines Phenanthren gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure diese Färbung nicht. Zum Zerlegen des Phenanthrenpikrates wurde eine konzentrierte wässrige Ammoniaklösung verwendet.

Das so gereinigte Phenanthren hatte rein weiße Farbe mit intensiver blauer Flächenfluoreszenz. Es zeigte den Schmelzpunkt 99 bis 99·5°. Ein Produkt von gleicher Reinheit erhält man bequemer durch wiederholtes Umkrystallisieren des käuflichen reinen Phenanthrens aus 70% Alkohol.

Der als Lösungsmittel für die Versuche benutzte Alkohol war käuflicher Äthylalkohol, der durch mehrstündiges Erhitzen über Ätzkalk entwässert wurde. Es waren jedoch keine Vorsichtsmaßregeln getroffen, um ihn während der Versuche vor der Luftfeuchtigkeit zu schützen.

Die Gefäße wurden zugeschmolzen und im Thermostaten durch 10 Tage bei einer Temperatur von 29·6° gehalten. Die Temperaturschwankungen betrugen kaum Hundertstelgrade, dagegen stand mir kein für diese Genauigkeit geeichtes Thermometer zur Verfügung. Von Zeit zu Zeit wurden die Gefäße kräftig durchgeschüttelt.

Nach dem zehnten Tage wurden die Einschmelzgefäße geöffnet und je zwei Proben von ungefähr 20 cm<sup>3</sup> mit der Pipette entnommen. Die Proben wurden in kleine Erlenmeyerkölbchen eingefüllt, verschlossen und zur Wägung gebracht. Dann wurde der Alkohol bei ungefähr 30° verjagt und der Rückstand gewogen. Um das Abdunsten des Alkohols zu beschleunigen, wurde durch die Kölbchen ein Luftstrom durchgesaugt. Mit Alkohol verflüchtigen sich, wie Behrend nachgewiesen hat, nur unwägbare Spuren von Phenanthren.<sup>2</sup> Überdies habe ich sorgfältig darauf geachtet, daß die Fehlerquellen überall die gleichen waren, so daß selbst bei größerer Flüchtigkeit des Phenanthrens die Resultate der einzelnen Versuche noch gut vergleichbar wären.

Der Trockenrückstand wurde dann in Alkohol gelöst und in siedendes Wasser eingegossen. Dadurch erzielt man eine

<sup>1</sup> Graebe und Glaser, *Annalen der Chemie und Pharmazie*, Bd. 163, 347 (1872).

<sup>2</sup> *Zeitschrift für phys. Chemie*, X, 266 (1892).

feine Verteilung der festen Substanz und schnelle Zersetzung der Verbindung. Der Alkohol wurde durch Kochen verjagt. In den Lösungen wurde dann nach dem Erkalten die Säure durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  normaler carbonatfreier Kalilauge bestimmt. Als Indikator wurde Phenolphthalein benutzt und auf bleibende schwache Rotfärbung titriert. Es ist unbedingt nötig, in der Kälte zu titrieren, da die Dinitroparaoxybenzoesäure in der Wärme ein rotes Kalisalz bildet, dessen Färbung den Umschlag von Gelb in Orange stören würde. Bei Verwendung einer Vergleichslösung und des Schwimmers lassen sich  $\frac{2}{100} \text{ cm}^3$  noch gut ablesen.

Das Phenanthren wurde als Differenz zwischen Gesamtrückstand und der darin enthaltenen Säure bestimmt.

Die Messungen sind in den nachstehenden Tabellen *a* und *b* vereinigt.

Die Messungen hätten eigentlich auf 100 Volumteile der Lösung umgerechnet werden sollen, weil in der Gleichung  $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} = k$   $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  molekulare Volumkonzentrationen bedeuten. Da jedoch eine direkte Messung des Volumens ebenso wie eine Berechnung desselben mit Hilfe des spezifischen Gewichtes nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit ausführbar war, mußten die Messungen auf 100 Gewichtsteile Lösung umgerechnet werden. Der hierdurch bedingte Fehler ist bei allen Versuchen annähernd gleich groß, so daß die Vergleichbarkeit der Konstanten durch ihn nur wenig leidet.

Aus den auf 100 Gewichtsteile Lösung berechneten Daten der Versuchsreihe *A* wurde zunächst die Menge der gebundenen Säure als Differenz der in den einzelnen Versuchen gefundenen Säuremenge und der Werte der Versuche Nr. 1 und 2 berechnet und daraus die Menge der undissoziierten Verbindung unter der Voraussetzung ermittelt, daß sich zwei Moleküle Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Phenanthren verbinden. Dann wurden das freie Phenanthren und die Konzentrationen  $c_2$  und  $c_3$  berechnet, die sich natürlich wieder auf gleiche Gewichts- statt auf gleiche Volumteile Lösung beziehen.

Die berechneten Daten sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle a.  
Versuchsreihe A.

Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, Faktor 0.09567	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Phenanthren	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Phenanthren
1 a	16.8600 g	0.3414 g	—	0.3414 g	—	2.0248 g	2.0248 g	—
1 b	16.2197	0.3280	—	0.3280	—	2.0222	2.0222	—
2 a	16.2930	0.3295	—	0.3295	—	2.0224	2.0224	—
2 b	15.8665	0.3210	—	0.3210	—	2.0234	2.0234	—
3 a	15.4765	0.3377	39.97 cm <sup>3</sup>	0.3170	0.0207	2.1821	2.0486	0.1335 g
3 b	15.4929	0.3379	40.00	0.3173	0.0206	2.1810	2.0480	0.1330
4 a	15.4216	0.3635	40.39	0.3204	0.0431	2.3570	2.0775	0.2795
4 b	16.1463	0.3809	42.32	0.3357	0.0452	2.3576	2.0778	0.2798
5 a	15.4696	0.4103	41.45	0.3288	0.0815	2.6523	2.1256	0.5267
5 b	15.6061	0.4137	41.79	0.3315	0.0822	2.6509	2.1242	0.5267
6 a	15.2919	0.4971	42.79	0.3394	0.1577	3.2507	2.2196	1.0311
6 b	16.6342	0.5407	46.54	0.3692	0.1715	3.2506	2.2194	1.0312
7 a	14.2842	0.5311	41.21	0.3269	0.2042	3.7181	2.2884	1.4297
7 b	16.0679	0.5978	46.35	0.3676	0.2302	3.7205	2.2882	1.4323



Tabelle b.  
Versuchsreihe B.

Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, Faktor 0.69567	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Phenanthren	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Phenanthren
8 a	15.4892 g	0.8331 g	—	—	0.8331 g	5.3786 g	—	5.3786 g
8 b	14.3945	0.7741	—	—	0.7741	5.3777	—	5.3777
9 a	15.7884	0.9008	4.30 cm <sup>3</sup>	0.0341 g	0.8667	5.7053	0.2160 g	5.4893
9 b	16.0512	0.9156	4.36	0.0346	0.8810	5.7042	0.2154	5.4888
10 a	15.5176	0.9170	6.80	0.0539	0.8631	5.9095	0.3476	5.5619
10 b	15.8188	0.9352	6.96	0.0553	0.8799	5.9118	0.3498	5.5620
11 a	16.0165	1.0075	12.14	0.0963	0.9112	6.2904	0.6012	5.6892
11 b	15.9032	1.0005	12.07	0.0957	0.9048	6.2912	0.6023	5.6889
12 a	15.9322	1.0670	17.43	0.1383	0.9287	6.6970	0.8678	5.8292
12 b	15.5557	1.0421	17.03	0.1351	0.9070	6.6991	0.8684	5.8307
13 a	16.2566	1.1747	24.94	0.1978	0.9769	7.2260	1.2169	6.0091
13 b	16.5123	1.1933	25.34	0.2010	0.9923	7.2267	1.2173	6.0094

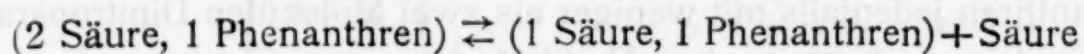
Tabelle I.

## Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure  
Zusatz: Phenanthren.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Phen- anthren	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun- dene Säure	Gebun- denes Phen- anthren	Ver- bindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Phen- anthren	$c_2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^4$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1821	2·0486	0·1335	2·0232	8·8718	0·0254	0·00992	0·03532	0·05568	0·12358	0·6940	9·81
3 b	2·1810	2·0480	0·1330	2·0232	8·8718	0·0248	0·00968	0·03448	0·05437	0·12332	0·6925	10·02
4 a	2·3570	2·0775	0·2795	2·0232	8·8718	0·0543	0·02120	0·07550	0·11910	0·25830	1·4505	9·59
4 b	2·3576	2·0778	0·2798	2·0232	8·8718	0·0546	0·02132	0·07592	0·11971	0·25848	1·4516	9·54
5 a	2·6523	2·1256	0·5267	2·0232	8·8718	0·1024	0·03998	0·14238	0·22451	0·48672	2·7333	9·58
5 b	2·6509	2·1242	0·5267	2·0232	8·8718	0·1010	0·03943	0·14043	0·22144	0·48727	2·7364	9·73
6 a	3·2507	2·2196	1·0311	2·0232	8·8718	0·1964	0·07668	0·27308	0·43061	0·95442	5·3600	9·79
6 b	3·2506	2·2194	1·0312	2·0232	8·8718	0·1962	0·07660	0·27280	0·43017	0·95460	5·3607	9·81
7 a	3·7181	2·2884	1·4297	2·0232	8·8718	0·2652	0·10354	0·36874	0·58144	1·32616	7·4473	10·08
7 b	3·7205	2·2882	1·4323	2·0232	8·8718	0·2650	0·10346	0·36846	0·58101	1·32884	7·4598	10·10

Die Übereinstimmung unter den Werten der Konstanten (letzte Kolonne der Tabelle) ist eine recht gute; die größte Differenz beträgt nur etwas mehr als 5% des Wertes. Von Versuch Nr. 4 an zeigt sich bei den Konstanten ziemlich deutlich die Tendenz, mit steigender Konzentration der Verbindung größere Werte anzunehmen. Es wird dies auf eine geringe Dissoziation der Verbindung nach dem Schema



zurückzuführen sein, deren Auftreten sich selbst durch die Wahl der niedrigen Verbindungskonzentrationen von 0·0001 bis 0·0006 (Kolonne X der Tabelle) offenbar nicht ganz verhüten läßt.

Es wurde nun versucht, auf die gleiche Weise aus den Messungen der Versuchsreihe B die Konstanten zu berechnen. Die Werte sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

## Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Phenanthren.

Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt-rückstand	Säure	Phen-anthren	Freies Phen-anthren	Gebundenes Phen-anthren	Gebundene Säure
8 a	5·3786	—	5·3786	5·3781	—	—
8 b	5·3777	—	5·3777	5·3781	—	—
9 a	5·7053	0·2160	5·4893	5·3781	0·1112	0·28482
9 b	5·7042	0·2154	5·4888	5·3781	0·1107	0·28354
10 a	5·9095	0·3476	5·5619	5·3781	0·1838	0·47077
10 b	5·9118	0·3498	5·5620	5·3781	0·1839	0·47103
11 a	6·2904	0·6012	5·6892	5·3781	0·3111	0·79683
11 b	6·2912	0·6023	5·6889	5·3781	0·3108	0·79607
12 a	6·6970	0·8678	5·8292	5·3781	0·4511	1·15542
12 b	6·6971	0·8684	5·8307	5·3781	0·4526	1·15925
13 a	7·2260	1·2169	6·0091	5·3781	0·6310	1·61620
13 b	7·2267	1·2173	6·0094	5·3781	0·6313	1·61700



In Kolonne VII der Tabelle sind die Werte für gebundene Säure unter der Voraussetzung berechnet, daß sich ein Molekül Phenanthren mit zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure verbindet. Die so berechneten Mengen gebundener Säure sind jedoch größer als die gesamte jeweils zugesetzte Säuremenge, woraus sich die Konsequenz ergibt, daß unter den in der Reihe *B* eingehaltenen Versuchsbedingungen ein Molekül Phenanthren jedenfalls mit weniger als zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure zu einer Verbindung zusammentritt.

Es wurden nun sowohl aus Reihe *A* als auch aus Reihe *B* die Konstanten unter der Voraussetzung berechnet, daß sich ein Molekül Säure mit einem Molekül Phenanthren verbindet und die Werte in den Tabellen III und IV zusammengestellt.

Unter dieser Voraussetzung ergeben die Rechnungen in den Versuchsreihen *A* und *B* für  $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$  Konstanten, die allerdings in den beiden Reihen verschiedene Werte haben.

Zunächst mag es auffällig erscheinen, daß sich überhaupt aus den Resultaten der Versuchsreihe *A* sowohl für  $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$  als auch für  $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$  Konstanten berechnen lassen, doch wird dies ohne weiteres verständlich, wenn man mathematisch die Bedingung formuliert, welche die Messungen erfüllen müssen, um eine Konstante zu liefern. Für eine Verbindung (2 Dinitroparaoxybenzoesäure, 1 Phenanthren) (Tabelle I) ist dies

$$\frac{[S_a]^2 \cdot [P_a]}{[V_a]} = \frac{[S_b]^2 \cdot [P_b]}{[V_b]}, \quad (1)$$

wobei  $[S_a]$ ,  $[P_a]$  und  $[V_a]$  die bei einem Versuche *a* ermittelten Konzentrationen der freien Säure, beziehungsweise des freien Phenanthrens und der Verbindung,  $[S_b]$ ,  $[P_b]$  und  $[V_b]$  die entsprechenden, bei einem anderen Versuche *b* ermittelten Konzentrationen bedeutet.  $[S_a]^2$  und  $[S_b]^2$  kann gekürzt werden, da die freie Säure für alle Versuche der Reihe dieselbe konstante Konzentration hat. Die Gleichung kann nun weiter umgeformt werden.

Tabelle III.

## Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure.  
Zusatz: Phenanthren.

Nr.	Gesamt-rück-stand	Säure	Phen-anthren	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun-dene Säure	Gebun-denes Phen-anthren	Ver-bindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Phen-anthren	$c_2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1821	2·0486	0·1335	2·0232	8·8718	0·0254	0·01983	0·04523	0·11137	0·11367	0·6383	5·08
3 b	2·1810	2·0480	0·1330	2·0232	8·8718	0·0248	0·01936	0·04416	0·10875	0·11364	0·6381	5·21
4 a	2·3570	2·0775	0·2795	2·0232	8·8718	0·0543	0·04240	0·09670	0·23811	0·23710	1·3315	4·96
4 b	2·3576	2·0778	0·2798	2·0232	8·8718	0·0546	0·04263	0·09723	0·23942	0·23717	1·3319	4·93
5 a	2·6523	2·1256	0·5267	2·0232	8·8718	0·1024	0·07996	0·18236	0·44902	0·44674	2·5087	4·95
5 b	2·6509	2·1242	0·5267	2·0232	8·8718	0·1010	0·07886	0·17986	0·44288	0·44784	2·5149	5·04
6 a	3·2507	2·2196	1·0311	2·0232	8·8718	0·1964	0·15336	0·34976	0·86122	0·87774	4·9292	5·08
6 b	3·2506	2·2194	1·0312	2·0232	8·8718	0·1962	0·15320	0·34940	0·86034	0·87800	4·9305	5·08
7 a	3·7181	2·2884	1·4297	2·0232	8·8718	0·2652	0·20708	0·47228	1·16289	1·22262	6·8660	5·24
7 b	3·7205	2·8282	1·4323	2·0232	8·8718	0·2650	0·20692	0·47192	1·16203	1·22538	6·8815	5·26

Tabelle IV.

## Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Phenanthren.

Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Phen- anthren	Freies Phen- anthren	$c_2 \cdot 10^3$	Gebun- denes Phen- anthren	Gebun- dene Säure	Ver- bindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
8 a	5·3786	—	5·8786	5·3781	30·202	—	—	—	—	—	—	—
8 b	5·3777	—	5·3777	5·3781	30·202	—	—	—	—	—	—	—
9 a	5·7053	0·2160	5·4893	5·3781	30·202	0·1112	0·14241	0·25361	0·62447	0·07359	0·32269	1·56
9 b	5·7042	0·2154	5·4888	5·3781	30·202	0·1107	0·14177	0·25247	0·62167	0·07363	0·32286	1·56
10 a	5·9095	0·3476	5·5619	5·3781	30·202	0·1838	0·23539	0·41919	1·03219	0·11221	0·49204	1·45
10 b	5·9118	0·3498	5·5620	5·3781	30·202	0·1839	0·23552	0·41942	1·03277	0·11428	0·50114	1·47
11 a	6·2904	0·6012	5·6892	5·3781	30·202	0·3111	0·39842	0·70952	1·74708	0·20278	0·88912	1·54
11 b	6·2912	0·6023	5·6889	5·3781	30·202	0·3108	0·39804	0·70884	1·74538	0·20426	0·89570	1·55
12 a	6·6970	0·8678	5·8292	5·3781	30·202	0·4511	0·57771	1·02881	2·53324	0·29009	1·27199	1·52
12 b	6·6991	0·8684	5·8307	5·3781	30·202	0·4526	0·57963	1·03223	2·54166	0·28877	1·26629	1·51
13 a	7·2260	1·2169	6·0091	5·3781	30·202	0·6310	0·80810	1·43910	3·54368	0·40880	1·79258	1·53
13 b	7·2267	1·2173	6·0094	5·3781	30·202	0·6313	0·80850	1·43980	3·54525	0·40880	1·79258	1·53



Wenn man mit  $P$  das Molekulargewicht des Phenanthrens, mit  $V$  das Molekulargewicht der Verbindung, mit  $m_a$  die in einem Versuche  $a$  ermittelte Menge des Phenanthrens (Kolonne IV der Tabelle I) und mit  $c_a$  die molekulare Konzentration der gebundenen Säure (Kolonne VII der Tabelle I) bezeichnet, so kann man  $[P_a]$  ausdrücken durch  $m_a - \frac{c_a}{2} P$ ,  $[V_a]$  durch  $\frac{c_a}{2} V$  und analog für den Versuch  $b$   $[P_b] = m_b - \frac{c_b}{2} P$  und  $[V_b] = \frac{c_b}{2} V$ .

In die Gleichung (1) eingesetzt

$$\frac{m_a - \frac{c_a}{2} P}{\frac{c_a}{2} V} = \frac{m_b - \frac{c_b}{2} P}{\frac{c_b}{2} V}$$

und nach  $c_b$  aufgelöst, ergibt  $c_b = \frac{m_b c_a}{m_a}$  als Bedingung, der die Messungen entsprechen müssen, um in Tabelle I eine Konstante liefern zu können.

Für die Verbindung (1 Dinitroparaoxybenzoesäure, 1 Phenanthren) (Tabelle III) hat die Bedingung die Form

$$\frac{[S_a][P_a]}{[V_a]} = \frac{[S_b][P_b]}{[V_b]},$$

wobei die verwendeten Zeichen dieselbe Bedeutung wie früher behalten sollen. Die Gleichung wird analog wie Gleichung (1) umgeformt.

$$[P_a] = m_a - c_a P; \quad [V_a] = c_a V$$

$$[P_b] = m_b - c_b P; \quad [V_b] = c_b V$$

ergibt, in Gleichung (2) eingesetzt,

$$\frac{m_a - c_a P}{c_a V} = \frac{m_b - c_b P}{c_b V}$$

und, nach  $c_b$  aufgelöst,

$$c_b = \frac{m_b c_a}{m_a}.$$

Die Bedingungen, bei denen Konstanten resultieren, sind für die Voraussetzungen, unter welchen die beiden Tabellen I und III berechnet wurden, die gleichen und müssen daher die Messungen, wenn sie für die eine Tabelle Konstanten ergeben, dies auch für die andere Tabelle tun.

Demnach ist es für den Beweis der Existenz einer Verbindung nicht hinreichend, daß eine Konstante überhaupt erhalten wird, sondern es muß aus beiden Versuchsreihen dieselbe Konstante resultieren.

Dies ist bei dem Phenanthren nicht der Fall; die Berechnung einer Konstanten unter Voraussetzung einer Verbindung von zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Phenanthren führt bei der Versuchsreihe *B* (Tabelle II) zu unmöglichen Konsequenzen und die Berechnung unter Voraussetzung einer Verbindung von einem Molekül Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Phenanthren ergibt in Versuchsreihe *A* (Tabelle III) die Konstante 5·1 und in Versuchsreihe *B* (Tabelle IV) die Konstante 1·5, deren Differenz größer ist, als durch Versuchsfehler bedingt sein könnte.

Daraus ergibt sich die Folgerung, daß in gesättigter Säurelösung und in gesättigter Phenanthrenlösung verschiedene Verbindungen vorliegen, von denen die säurereichere auf ein Molekül Phenanthren zumindest zwei Moleküle Dinitroparaoxybenzoesäure, die kohlenwasserstoffreichere auf ein Molekül Säure zumindest ein Molekül Phenanthren enthält. Diese Verbindungen wurden auch isoliert und zur Analyse gebracht. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß noch weitere Verbindungen der beiden Komponenten existieren, doch gestattet die angewandte Methode nicht, dies festzustellen.

### Fluoren.

Die Anordnung und Ausführung der Versuche war die gleiche wie bei dem Phenanthren. Das verwendete Fluoren wurde aus dem käuflichen »reinen« Präparat durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 70% Alkohol gewonnen; es ist rein weiß mit sehr schwacher bläulicher Flächenfluoreszenz

und zeigt den Schmelzpunkt  $113^{\circ}$ . Rembold<sup>1</sup> gibt an, daß Fluoren nur bei Anwesenheit einer »roten« Verunreinigung fluoresziert, während reines Fluoren diese Erscheinung nicht zeigt. Dieser rote Körper ist in der Literatur mehrfach erwähnt<sup>2</sup> und läßt sich nach den Angaben von Fittig und Ostermayer<sup>3</sup> leicht durch Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol entfernen. Obwohl diese Verunreinigung schon in dem von mir verwendeten Ausgangsmateriale nicht in merkbarer Menge vorhanden gewesen sein kann, gelang es mir nicht, die allerdings nur schwache Fluoreszenz ganz zum Verschwinden zu bringen.

Mit siedendem Alkohol ist Fluoren beträchtlich flüchtig, doch gelingt es bei  $30^{\circ}$ , den Alkohol abzdunsten, ohne daß wägbare Mengen des Kohlenwasserstoffes sich verflüchtigen.

Jedenfalls wurde auf das sorgfältigste darauf geachtet, daß bei allen Versuchen die Arbeitsbedingungen die gleichen waren, um mit Sicherheit vergleichbare Konstanten zu erhalten.

Die eingewogenen Mengen sind in den nachstehenden Tabellen vereinigt.

#### Versuchsreihe A.

Nr.	Dinitroparaoxybenzoesäure	Fluoren	Alkohol
1	3 g	—	75 cm <sup>3</sup>
2	3	—	75
3	2.70	0.09 g	75
4	2.70	0.26	75
5	2.70	0.38	75
6	2.72	0.69	75
7	2.75	1.07	75

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., VIII, 1494 (1875).

<sup>2</sup> Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 166, 373, 377 (1873); Bd. 167, 145 (1873); Bd. 193, 117, 135 (1878); Bd. 196, 44 (1879); Bd. 229, 162 (1885).

<sup>3</sup> Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 166, 373 (1873).



## Versuchsreihe B.

Nr.	Dinitroparaoxybenzoesäure	Fluoren	Alkohol
8	—	6.00 g	75 cm
9	0.16 g	5.95	75
10	0.29	6.02	75
11	0.42	6.20	75
12	0.60	6.05	75
13	0.79	6.00	75

Der Alkohol wurde nicht genau eingemessen.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Einschmelzgefäße geöffnet, je zwei Proben von ungefähr 20 cm<sup>3</sup> entnommen und in diesen auf die gleiche Weise wie bei dem Phenanthren der Rückstand und nach erfolgter Zersetzung der Verbindung durch siedendes Wasser die Säure bestimmt. Da jedoch das Fluoren selbst in der Kälte etwas Alkali verbraucht, mußte es vor der Titration der Dinitroparaoxybenzoesäure entfernt werden; dies geschah bei geringen Mengen des Fluorens durch Kochen der Lösungen, wobei sich der Kohlenwasserstoff mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, bei größeren Mengen durch Filtrieren.

Die Messungen sind in den beiden folgenden Tabellen *a* und *b* zusammengestellt.

Aus diesen Messungen wurden nun unter Annahme einer Verbindung von zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Fluoren die Werte für  $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$  berechnet und in den Tabellen I und II vereinigt.

Die Messungen der Versuchsreihe A geben in guter Übereinstimmung Konstanten (Tabelle I, Kolonne XIII). Die höchsten Werte derselben entsprechen auch hier ebenso wie bei dem Phenanthren der größten Konzentration der Verbindung und ist daraus zu schließen, daß sich durch die Wahl von niedrigen Verbindungskonzentrationen (Kolonne X der Tabelle I) eine teilweise Dissoziation nach dem Schema

(2 Säure, 1 Fluoren)  $\rightleftharpoons$  (1 Säure, 1 Fluoren) + 1 Säure  
bei dem Fluoren ebenfalls nicht vollständig verhindern läßt.

Tabelle a.  
Versuchsreihe A.

Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, Faktor 0.69567	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Fluoren	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Fluoren
1 a	16.8600 g	0.3414 g	—	0.3414 g	—	2.0248 g	2.0248 g	—
1 b	16.2197	0.3280	—	0.3280	—	2.0222	2.0222	—
2 a	16.2930	0.3295	—	0.3295	—	2.0224	2.0224	—
2 b	15.8665	0.3210	—	0.3210	—	2.0234	2.0234	—
3 a	16.2094	0.3513	41.77 cm <sup>3</sup>	0.3313	0.2000 g	2.1673	2.0441	0.1232 g
3 b	15.9340	0.3453	41.06	0.3257	0.0196	2.1671	2.0440	0.1231
4 a	16.2355	0.3945	42.62	0.3381	0.0564	2.4298	2.0823	0.3475
4 b	15.8584	0.3856	41.63	0.3302	0.0554	2.4316	2.0823	0.3493
5 a	16.1295	0.4171	42.79	0.3394	0.0777	2.5859	2.1044	0.4815
5 b	16.2139	0.4196	43.02	0.3412	0.0784	2.5879	2.1046	0.4833
6 a	15.5651	0.4778	42.66	0.3384	0.1394	3.0697	2.1741	0.8956
6 b	15.4463	0.4744	42.35	0.3359	0.1385	3.0712	2.1748	0.8964
7 a	16.0612	0.5930	45.82	0.3635	0.2295	3.6921	2.2630	1.4291
7 b	15.9973	0.5908	45.59	0.3616	0.2292	3.6931	2.2606	1.4325

Tabelle b.  
Versuchsreihe B.

Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, Faktor 0·69567	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Fluoren	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Fluoren
8 a	15·8353 g	0·5404 g	—	—	0·5404 g	3·4126 g	—	3·4126 g
8 b	14·5676	0·4968	—	—	0·4968	3·4103	—	3·4103
9 a	16·7387	0·6216	4·46 cm <sup>3</sup>	0·0354 g	0·5862	3·7136	0·2113 g	3·5023
9 b	15·1250	0·5617	4·03	0·0320	0·5297	3·7137	0·2113	3·5024
10 a	15·2948	0·6073	7·52	0·0597	0·5476	3·9706	0·3901	3·5805
10 b	15·6689	0·6223	7·70	0·0611	0·5612	3·9715	0·3898	3·5817
11 a	15·6259	0·6587	11·07	0·0878	0·5709	4·2154	0·5619	3·6535
11 b	15·7600	0·6643	11·17	0·0886	0·5757	4·2150	0·5622	3·6528
12 a	16·5333	0·7533	16·68	0·1323	0·6210	4·5563	0·8003	3·7560
12 b	13·3163	0·6069	13·44	0·1066	0·5003	4·5577	0·8006	3·7571
13 a	16·0455	0·7879	21·22	0·1684	0·6195	4·9104	1·0490	3·8614
13 b	15·6600	0·7691	20·71	0·1643	0·6048	4·9112	1·0490	3·8622



Tabelle I.

## Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Zusatz: Fluoren.

Nr.	Gesamt-rückstand	Säure	Fluoren	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebundene Säure	Gebundenes Fluoren	Verbindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Fluoren	$c_2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^4$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1673	2·0441	0·1232	2·0232	8·8718	0·0209	0·00761	0·02851	0·04582	0·11559	0·6960	11·9
3 b	2·1671	2·0440	0·1231	2·0232	8·8718	0·0208	0·00757	0·02837	0·04561	0·11552	0·6956	12·0
4 a	2·4298	2·0823	0·3475	2·0232	8·8718	0·0591	0·02152	0·08062	0·12958	0·32598	1·9628	11·9
4 b	2·4316	2·0823	0·3493	2·0232	8·8718	0·0591	0·02152	0·08062	0·12958	0·32778	1·9736	12·0
5 a	2·5859	2·1044	0·4815	2·0232	8·8718	0·0812	0·02957	0·11077	0·17803	0·45193	2·7212	12·0
5 b	2·5879	2·1046	0·4833	2·0232	8·8718	0·0814	0·02964	0·11104	0·17847	0·45366	2·7316	12·1
6 a	3·0697	2·1741	0·8956	2·0232	8·8718	0·1509	0·05495	0·20585	0·33085	0·84065	5·0619	12·1
6 b	3·0712	2·1748	0·8964	2·0232	8·8718	0·1516	0·05520	0·20680	0·33238	0·84120	5·0651	12·0
7 a	3·6921	2·2630	1·4291	2·0232	8·8718	0·2398	0·08732	0·32712	0·52576	1·34178	8·0792	12·1
7 b	3·6931	2·2606	1·4325	2·0232	8·8718	0·2374	0·08644	0·32384	0·52050	1·34606	8·1052	12·3

Tabelle II.

## Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Fluoren.

Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt- rückstand	Säure	Fluoren	Freies Fluoren	Gebun- denes Fluoren	Gebundene Säure
8 a	3·4126	—	3·4126	3·4115	—	—
8 b	3·4103	—	3·4103	3·4115	—	—
9 a	3·7136	0·2113	3·5023	3·4115	0·0908	0·24936
9 b	3·7137	0·2113	3·5024	3·4115	0·0909	0·24964
10 a	3·9706	0·3901	3·5805	3·4115	0·1690	0·46412
10 b	3·9715	0·3898	3·5817	3·4115	0·1702	0·46742
11 a	4·2154	0·5619	3·6535	3·4115	0·2420	0·66461
11 b	4·2150	0·5622	3·6528	3·4115	0·2413	0·66269
12 a	4·5563	0·8003	3·7560	3·4115	0·3445	0·94611
12 b	4·5577	0·8006	3·7571	3·4115	0·3456	0·94911
13 a	4·9104	1·0490	3·8614	3·4115	0·4499	1·23557
13 b	4·9112	1·0490	3·8622	3·4115	0·4507	1·23777

Eine nennenswerte Menge kann jedoch nach diesem Schema kaum dissoziieren, da sich ein Anwachsen der Konstantenwerte, das bei dem Phenanthren (Tabelle I) recht deutlich ist, bei dem Fluoren nicht scharf zeigt.

Bei der Versuchsreihe B führt die Annahme einer Verbindung von zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Fluoren zu der unmöglichen Konsequenz, daß in der Verbindung mehr Säure gebunden sei, als bei den Versuchen überhaupt zugesetzt wurde. Es muß also in der mit Fluoren gesättigten Lösung eine säureärmere Verbindung als obige vorliegen.

In den Tabellen III und IV sind daher unter der Voraussetzung einer Verbindung von einem Molekül Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Fluoren die Werte für  $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$  berechnet.

Tabelle III.

## Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Zusatz: Fluoren.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Fluoren	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun- dene Säure	Gebun- denes Fluoren	Ver- bindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Fluoren	$c^2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1673	2·0441	0·1232	2·0232	8·8718	0·0209	0·01522	0·03612	0·09165	0·10798	0·65017	6·29
3 b	2·1671	2·0440	0·1231	2·0232	8·8718	0·0208	0·01515	0·03595	0·09121	0·10795	0·65001	6·32
4 a	2·4298	2·0823	0·3475	2·0232	8·8718	0·0591	0·04304	0·10214	0·25916	0·30446	1·83325	6·28
4 b	2·4316	2·0823	0·3493	2·0232	8·8718	0·0591	0·04304	0·10214	0·25916	0·30626	1·84408	6·31
5 a	2·5859	2·1044	0·4815	2·0232	8·8718	0·0812	0·05913	0·14033	0·35607	0·42237	2·54318	6·34
5 b	2·5879	2·1046	0·4833	2·0232	8·8718	0·0814	0·05928	0·14068	0·35693	0·42402	2·55218	6·35
6 a	3·0697	2·1741	0·8956	2·0232	8·8718	0·1509	0·10989	0·26079	0·66170	0·78571	4·73100	6·34
6 b	3·0712	2·1748	0·8964	2·0232	8·8718	0·1516	0·11040	0·26200	0·66477	0·78600	4·73270	6·32
7 a	3·6921	2·2630	1·4291	2·0232	8·8718	0·2398	0·17464	0·41444	1·05176	1·25446	7·55350	6·37
7 b	3·6931	2·2606	1·4325	2·0232	8·8718	0·2374	0·17289	0·41029	1·04100	1·25961	7·58450	6·47



Tabelle IV.

## Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Fluoren.

Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt-rückstand	Säure	Fluoren	Freies Fluoren	$c_2 \cdot 10^3$	Gebundenes Fluoren	Gebundene Säure	Verbindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
8a	3·4126	—	3·4126	3·4115	20·542	—	—	—	—	—	—	—
8b	3·4103	—	3·4103	3·4115	20·542	—	—	—	—	—	—	—
9a	3·7136	0·2113	3·5023	3·4115	20·542	0·0908	0·12468	0·21548	0·54674	0·08662	0·37980	1·44
9b	3·7137	0·2113	3·5024	3·4115	20·542	0·0909	0·12482	0·21572	0·54733	0·08648	0·37922	1·42
10a	3·9706	0·3901	3·5805	3·4115	20·542	0·1690	0·23206	0·40106	1·01760	0·15804	0·69300	1·40
10b	3·9715	0·3898	3·5817	3·4115	20·542	0·1702	0·23371	0·40391	1·02489	0·15609	0·68445	1·37
11a	4·2154	0·5619	3·6535	3·4115	20·542	0·2420	0·33231	0·57431	1·45717	0·22959	1·00672	1·42
11b	4·2150	0·5622	3·6528	3·4115	20·542	0·2413	0·33135	0·57265	1·45293	0·23085	1·01230	1·43
12a	4·5563	0·8003	3·7560	3·4115	20·542	0·3445	0·47306	0·81756	2·07433	0·32724	1·43497	1·42
12b	4·5577	0·8006	3·7571	3·4115	20·542	0·3456	0·47456	0·82016	2·08095	0·32604	1·42971	1·41
13a	4·9104	1·0490	3·8614	3·4115	20·542	0·4499	0·61779	1·06769	2·70909	0·43121	1·89087	1·43
13b	4·9112	1·0490	3·8622	3·4115	20·542	0·4507	0·61889	1·06959	2·71381	0·43011	1·88604	1·43

Wie aus der Kolonne XIII der Tabelle III ersichtlich ist, liefern die Messungen der Versuchsreihe *A* für  $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$  ebenfalls eine Konstante; die Ursache hievon wurde schon bei dem Phenanthren erörtert und ist in dem Wesen der Methode gelegen. Aus der Verschiedenheit der in den Reihen *A* und *B* erhaltenen Konstanten (letzte Kolonne der Tabellen III und IV) ist analog wie bei dem Phenanthren der Schluß zu ziehen, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen zwei verschiedene Verbindungen der Dinitroparaoxybenzoesäure mit Fluoren entstehen, von denen die eine zumindest zwei Moleküle Säure auf ein Molekül Kohlenwasserstoff, die andere zumindest ein Molekül Fluoren auf ein Molekül Dinitroparaoxybenzoesäure enthält.

Die beiden derart zusammengesetzten Verbindungen der zwei Komponenten wurden auch isoliert und zur Analyse gebracht.

### Reten.

Die Versuche mit Reten wurden in der bei dem Phenanthren und Fluoren beschriebenen Weise vorgenommen. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung reinen Retens diente das käufliche Purissimumpräparat; dieses enthält jedoch noch Verunreinigungen, die nur schwer vollständig zu entfernen sind. Es wurde so lange aus 80% Alkohol umkrystallisiert, bis es rein weiße Farbe annahm, die auch nach längerem Stehen an der Luft nicht gelbstichig wurde.

Das so gereinigte Reten wurde in silberweißen glänzenden Blättchen, die rein blaue Fluoreszenz zeigten, erhalten. Es hatte den Schmelzpunkt 98·5 bis 99°.

Die bei den einzelnen Versuchen eingewogenen Mengen sind in die zwei folgenden Tabellen eingetragen.

Nach erfolgter Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Einschmelzgefäße geöffnet, je zwei Proben von ungefähr 20  $cm^3$ , in Versuchsreihe *B* von 15  $cm^3$  mit der Pipette entnommen und in diesen auf die gleiche Weise wie in den beiden früheren Untersuchungen Rückstand und Säure bestimmt. Es ist nötig, während der Titration der Dinitroparaoxybenzoesäure

kräftig zu rühren, da sich das Reten bei der Zersetzung der Verbindung in sehr feinen Schüppchen ausscheidet, zwischen denen leicht etwas Säurelösung eingeschlossen bleibt.

### Versuchsreihe A.

Nr.	Dinitroparaoxy- benzoesäure	Reten	Alkohol (ungefähr)
1	3 g	—	75 cm <sup>3</sup>
2	3	—	75
3	2·70	0·09 g	75
4	2·70	0·26	75
5	2·70	0·39	75
6	2·70	0·79	75
7	2·96	1·02	75

### Versuchsreihe B.

Nr.	Dinitroparaoxy- benzoesäure	Reten	Alkohol (ungefähr)
8	—	3·20 g	75 cm <sup>3</sup>
9	0·13 g	3·20	50
10	0·28	3·30	50
11	0·39	3·20	50
12	0·98	3·05	50

Die Messungen sind in die nachstehenden Tabellen eingetragen.



## Versuchsreihe A.

Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, Faktor	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Reten	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Reten
1 a	16·8600 g	0·3414 g	—	0·3414 g	—	2·0248 g	2·0248 g	—
1 b	16·2197	0·3280	—	0·3280	—	2·0222	2·0222	—
2 a	16·2930	0·3295	—	0·3295	—	2·0224	2·0224	—
2 b	15·8665	0·3210	—	0·3210	—	2·0234	2·0234	—
3 a	15·3949	0·3343	39·75 cm <sup>3</sup>	0·3153	0·0190 g	2·1715	2·0481	0·1234 g
3 b	15·7037	0·3412	40·56	0·3217	0·0195	2·1727	2·0488	0·1239
4 a	15·9646	0·3891	42·13	0·3342	0·0549	2·4373	2·0933	0·3440
4 b	15·5555	0·3793	41·05	0·3256	0·0537	2·4384	2·0933	0·3451
5 a	15·8629	0·4194	42·54	0·3374	0·0820	2·6439	2·1273	0·5166
5 b	15·7099	0·4153	42·14	0·3343	0·0810	2·6436	2·1278	0·5158
6 a	16·3399	0·5367	46·04	0·3652	0·1715	3·2846	2·2351	1·0495
6 b	15·9241	0·5227	44·85	0·3558	0·1669	3·2824	2·2341	1·0483
7 a	16·3428	0·5991	47·45	0·3764	0·2227	3·6658	2·3031	1·3627
7 b	16·0415	0·5884	46·59	0·3696	0·2188	3·6680	2·3038	1·3642

## Versuchsreihe B.

Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, Faktor 0.69567	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Reten	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Reten
8 a	12.1250 g	0.3345 g	—	—	0.3345 g	2.7588 g	—	2.7588 g
8 b	10.7707	0.2973	—	—	0.2973	2.7602	—	2.7602
9 a	12.1075	0.3778	4.18 cm <sup>3</sup>	0.0332 g	0.3446	3.1204	0.2739 g	2.8465
9 b	12.3303	0.3848	4.26	0.0338	0.3510	3.1209	0.2741	2.8468
10 a	11.0595	0.3864	7.81	0.0620	0.3244	3.4938	0.5602	2.9336
10 b	10.6534	0.3720	7.51	0.0596	0.3124	3.4918	0.5592	2.9326
11 a	12.7002	0.4810	12.54	0.0995	0.3815	3.7874	0.7832	3.0042
11 b	12.2827	0.4649	12.12	0.0961	0.3688	3.7850	0.7827	3.0023
12 a	12.4181	0.6628	30.78	0.2442	0.4186	5.3374	1.9662	3.3712
12 b	9.1643	0.4889	22.72	0.1802	0.3087	5.3349	1.9666	3.3683

Aus diesen Daten wurden unter Annahme einer Verbindung von zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Reten die Werte für  $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$  berechnet und in die folgenden Tabellen I und II eingetragen.

Die Übereinstimmung der Konstanten in Tabelle I ist eine recht gute — die größte Differenz beträgt weniger als 4% — doch ist hier das Anwachsen des Konstantenwertes mit der Konzentration der Verbindung, das sich bei dem Phenanthren und Fluoren zeigte, augenscheinlich durch Beobachtungsfehler verdeckt.

In der Versuchsreihe *B* ist es bei dem Reten möglich, Werte für  $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$  zu erhalten; diese zeigen aber keine Konstanz (Tabelle II, Kolonne XIII), so daß in der mit Reten gesättigten Lösung eine Verbindung von zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Kohlenwasserstoff ebenfalls ausgeschlossen erscheint.

In Tabelle III und IV sind die aus beiden Versuchsreihen für eine Verbindung von einem Molekül Säure mit einem Molekül Reten berechneten Daten zusammengestellt.

Die Erscheinungen in den Tabellen und die Schlüsse, die sich aus denselben ziehen lassen, sind hier die gleichen wie bei dem Phenanthren und Fluoren. Die beiden Reihen geben zwei Konstanten von verschiedenem Werte, woraus folgt, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen zwei verschiedene Verbindungen der Dinitroparaoxybenzoesäure mit Reten entstehen, von denen die kohlenwasserstoffreichere ein Molekül Säure auf ein Molekül Kohlenwasserstoff, die kohlenwasserstoffärmere zwei Moleküle Säure auf ein Molekül Reten enthält.

Die Menge der in Versuchsreihe *B* gebildeten Verbindung ist etwas kleiner als die unter analogen Bedingungen bei dem Phenanthren und dem Fluoren entstehende; es ist dies wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die molekulare Konzentration des Retens in gesättigter Lösung nur ungefähr ein Drittel der Konzentration der beiden anderen Kohlenwasserstoffe beträgt.



Tabelle I.

## Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure.  
Zusatz: Reten.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Reten	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun- dene Säure	Gebun- denes Reten	Ver- bindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Reten	$c_2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^4$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1715	2·0481	0·1234	2·0232	8·8718	0·0249	0·01278	0·03768	0·05459	0·11062	0·47246	6·81
3 b	2·1727	2·0488	0·1239	2·0232	8·8718	0·0256	0·01314	0·03874	0·05612	0·11076	0·47306	6·64
4 a	2·4373	2·0933	0·3440	2·0232	8·8718	0·0701	0·03599	0·10609	0·15369	0·30801	1·31521	6·74
4 b	2·4384	2·0933	0·3451	2·0232	8·8718	0·0701	0·03599	0·10609	0·15369	0·30911	1·32066	6·76
5 a	2·6439	2·1273	0·5166	2·0232	8·8718	0·1041	0·05344	0·15754	0·22824	0·46316	1·97814	6·82
5 b	2·6436	2·1278	0·5158	2·0232	8·8718	0·1046	0·05370	0·15830	0·22934	0·46210	1·97364	6·77
6 a	3·2846	2·2351	1·0495	2·0232	8·8718	0·2119	0·10878	0·32068	0·46459	0·94072	4·01782	6·81
6 b	3·2824	2·2341	1·0483	2·0232	8·8718	0·2109	0·10827	0·31917	0·46240	0·94003	4·01482	6·83
7 a	3·6658	2·3031	1·3627	2·0232	8·8718	0·2799	0·14368	0·42358	0·61367	1·21902	5·20700	6·68
7 b	3·6680	2·3038	1·3642	2·0232	8·8718	0·2806	0·14405	0·42465	0·61521	1·22015	5·21137	6·67

Tabelle II.

## Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Reten.

Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Reten	Freies Reten	$c_2 \cdot 10^3$	Gebun- denes Reten	Gebun- dene Säure	Ver- bindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	$\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^5$
8 a	2·7588	—	2·7588	2·7595	11·5165	—	—	—	—	—	—	—
8 b	2·7602	—	2·7602	2·7595	11·5165	—	—	—	—	—	—	—
9 a	3·1204	0·2739	2·8465	2·7595	11·5165	0·0870	0·16948	0·25648	0·37157	0·10442	0·45788	0·65
9 b	3·1209	0·2711	2·8468	2·7595	11·5165	0·0873	0·17006	0·25736	0·37285	0·10404	0·46621	0·64
10 a	3·4938	0·5602	2·9336	2·7595	11·5165	0·1741	0·33915	0·51325	0·74353	0·22105	0·96930	1·46
10 b	3·4918	0·5592	2·9326	2·7595	11·5165	0·1731	0·33720	0·51030	0·73932	0·22200	0·97346	1·48
11 a	3·7874	0·7832	3·0042	2·7595	11·5165	0·2447	0·47667	0·72137	1·04510	0·30653	1·34413	1·99
11 b	3·7850	0·7827	3·0023	2·7595	11·5165	0·2428	0·47298	0·71578	1·03700	0·30972	1·35812	2·05
12 a	5·3374	1·9662	3·3712	2·7595	11·5165	0·6117	1·19159	1·80329	2·61259	0·77461	3·39669	5·09
12 b	5·3349	1·9666	3·3683	2·7595	11·5165	0·6088	1·18594	1·79474	2·60018	0·78066	3·42325	5·19

Tabelle III.

## Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure.  
Zusatz: Reten.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Reten	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun- dene Säure	Gebun- denes Reten	Ver- bindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Reten	$c_2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1715	2·0481	0·1234	2·0232	8·8718	0·0249	0·02556	0·05046	0·10919	0·09784	0·41788	3·40
3 b	2·1727	2·0488	0·1239	2·0232	8·8718	0·0256	0·02628	0·05188	0·11226	0·09762	0·41694	3·29
4 a	2·4373	2·0933	0·3440	2·0232	8·8718	0·0701	0·07197	0·14207	0·30729	0·27203	1·16184	3·35
4 b	2·4384	2·0933	0·3451	2·0232	8·8718	0·0701	0·07197	0·14207	0·30729	0·27313	1·16681	3·39
5 a	2·6439	2·1273	0·5166	2·0232	8·8718	0·1041	0·10688	0·21098	0·45648	0·40972	1·74992	3·40
5 b	2·6436	2·1278	0·5158	2·0232	8·8718	0·1046	0·10739	0·21199	0·45867	0·40841	1·74432	3·37
6 a	3·2846	2·2351	1·0495	2·0232	8·8718	0·2119	0·21755	0·42945	0·92918	0·83195	3·55325	3·39
6 b	3·2824	2·2341	1·0483	2·0232	8·8718	0·2109	0·21653	0·42743	0·92480	0·83177	3·55254	3·42
7 a	3·6658	2·3031	1·3627	2·0232	8·8718	0·2799	0·28737	0·56727	1·22736	1·07533	4·59470	3·32
7 b	3·6680	2·3038	1·3642	2·0232	8·8718	0·2806	0·28809	0·56869	1·23043	1·07611	4·59611	3·31



Tabelle IV.

## Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Reten.  
Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Reten	Freies Reten	$c_2 \cdot 10^3$	Gebun- denes Reten	Gebun- dene Säure	Ver- bindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
8 a	2·7588	—	2·7588	2·7595	11·5165	—	—	—	—	—	—	—
8 b	2·7602	—	2·7602	2·7595	11·5165	—	—	—	—	—	—	—
9 a	3·1204	0·2739	2·8465	2·7595	11·5165	0·0870	0·08474	0·17174	0·37157	0·18916	0·82947	2·57
9 b	3·1209	0·2741	2·8468	2·7595	11·5165	0·0873	0·08503	0·17233	0·37285	0·18907	0·82888	2·56
10 a	3·4938	0·5602	2·9336	2·7595	11·5165	0·1741	0·16957	0·34367	0·74353	0·39063	1·71288	2·65
10 b	3·4918	0·5592	2·9326	2·7595	11·5165	0·1731	0·16860	0·34170	0·73932	0·39060	1·71277	2·67
11 a	3·7874	0·7832	3·0042	2·7595	11·5165	0·2447	0·23834	0·48304	1·04510	0·54486	2·38922	2·63
11 b	3·7850	0·7827	3·0023	2·7595	11·5165	0·2428	0·23649	0·47929	1·03700	0·54621	2·39511	2·66
12 a	5·3374	1·9662	3·3712	2·7595	11·5165	0·6117	0·59580	1·20750	2·61259	1·37040	6·00786	2·65
12 b	5·3349	1·9666	3·3683	2·7595	11·5165	0·6088	0·59296	1·20176	2·60018	1·37364	6·02343	2·67

Die Isolierung der Verbindungen von einem Molekül Säure mit einem Molekül Kohlenwasserstoff in reinem Zustande bereitet einige Schwierigkeiten. Da sich ihre Löslichkeit offenbar nur wenig von jener der Dinitroparaoxybenzoesäure und der Löslichkeit der Verbindungen von zwei Molekülen Säure mit einem Molekül Kohlenwasserstoff unterscheidet, gelingt es nur bei genauem Einhalten bestimmter Bedingungen, die gewünschten Verbindungen zu erhalten.

Es wurden auch die Verbindungen von einem Molekül Phenanthren, Fluoren und Reten mit zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure neuerlich dargestellt und die Angaben der I. Mitteilung über dieselben bestätigt; es ist nur nachzutragen, daß sich auch die Verbindung des Phenanthrens mit zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise zersetzt.

Um die Verbindung (1 Molekül Säure, 1 Molekül Phenanthren) zu erhalten, wurden alkoholische Lösungen von 3·5 g Säure und 3·3 g Phenanthren zusammengegossen, am Wasserbade auf 40  $cm^3$  eingedampft und dann schnell abgekühlt. Dabei krystallisiert eine reichliche Menge gelb gefärbter Nadelchen aus; sie wurden abgesaugt, mit eisgekühltem Alkohol gewaschen und dann im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Sie sind etwas dunkler gelb gefärbt als die Verbindung (2 Moleküle Säure, 1 Molekül Phenanthren) und beginnen bei 180° unter langsamer Zersetzung zu schmelzen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol zerfällt die Verbindung zum Teil in ihre Komponenten.

Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge der Substanz mit wässriger Ammoniaklösung zersetzt, der Kohlenwasserstoff abfiltriert, die Lösung des neutralen Ammonsalzes der Dinitroparaoxybenzoesäure zur Trockne eingedampft und dann gewogen.

I. 0·5776 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·3722 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

II. 0·6257 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·4030 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für ( $C_{14}H_{10}$ , $C_7H_4O_7N_2$ )
	I	II	
Dinitroparaoxybenzoesäure . . . . .	56.07	56.04	56.16

Die analysierten Substanzen stammen von verschiedenen Darstellungen.

Die Verbindung des Fluorens wurde auf gleiche Weise wie beim Phenanthren aus alkoholischen Lösungen von 1.8 g Fluoren und 2.3 g Dinitroparaoxybenzoesäure hergestellt. Sie ist feinpulverig, gelblichweiß und schmilzt im verschlossenen Röhrchen bei 210 bis 214°, beginnt jedoch schon früher unter leichter Zersetzung zu sintern.

- I. 0.5281 g Substanz lieferten, mit Ammoniak versetzt, 0.3620 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.  
 II. 0.5379 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0.3565 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für ( $C_{13}H_{10}$ , $C_7H_4O_7N_2$ )
	I	II	
Dinitroparaoxybenzoesäure . . . . .	58.09	57.51	57.86

Die Verbindung des Retens wurde analog wie die anderen Verbindungen aus alkoholischen Lösungen von 3.3 g Reten und 2.9 g Dinitroparaoxybenzoesäure dargestellt; sie besteht aus nur schwach gelb gefärbten Schüppchen und zeigt im zugeschmolzenen Röhrchen den Zersetzungspunkt von 220°, beginnt aber schon früher unter Verfärbung zu sintern. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich intensiv gelb.

- I. 0.5787 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0.2601 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.  
 II. 0.5761 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0.2595 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für ( $C_{13}H_{13}$ , $C_7H_4O_7N_2$ )
	I	II	
Dinitroparaoxybenzoesäure . . . . .	49.23	49.34	49.34



Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit erscheint die Existenz der in der I. Mitteilung beschriebenen Verbindungen des Phenanthrens, Fluorens und Retens mit der Dinitroparaoxybenzoesäure im Molekularverhältnis 2 Säure : 1 Kohlenwasserstoff sichergestellt und ist außerdem das Vorhandensein von Verbindungen im Molekularverhältnis 1 : 1 bei den erwähnten drei Kohlenwasserstoffen bewiesen.

## Über Toluy- und Xyloypicolinsäure

von

Ottokar Halla.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Durch Kondensation von Chinolinsäureanhydrid und Toluol mit Aluminiumchlorid erhielt Just<sup>1</sup> eine Ketonsäure, welche er zufolge der analogen Bildungsweise von  $\beta$ -Benzoylpicolinsäure, deren Struktur Bernthsen und Mettegang<sup>2</sup> bewiesen haben, als  $\beta$ -Toluylpicolinsäure anspricht.

Kirpal<sup>3</sup> hat in seinen Untersuchungen »Über den Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion bei unsymmetrischen Polycarbonsäuren« dargetan, daß bei der Kondensation von Kohlenwasserstoffen mit Anhydriden asymmetrischer Dicarbonsäuren das Entstehen zweier isomeren Ketonsäuren zu erwarten ist, analog der Bildung isomerer Estersäuren aus Säureanhydriden und Alkoholen. Chinolinsäure schien eine Ausnahme von dieser Regel zu bilden, da aus dem Kondensationsprodukt ihres Anhydrids mit Benzol nur  $\beta$ -Benzoylpicolinsäure gewonnen werden konnte.

Insofern wären nun die Folgerungen von Just gerechtfertigt, wenn nicht doch die Möglichkeit bestünde, daß Toluol, zufolge der in demselben vorhandenen positivierend wirkenden Alkylgruppe, mit Chinolinsäureanhydrid in anderem Sinne reagiert als Benzol. Diese Vermutung drängt sich um so mehr auf, als durch Einwirkung von Alkohol auf Chinolinsäure-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 452 (1897).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 20, 1208 (1887).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 355 (1909); 31, 295 (1910).

anhydrid vorwiegend die  $\alpha$ -Karboxylgruppe verestert wird. Aus diesem Grunde habe ich es über Veranlassung von Prof. Kirpal unternommen, einen direkten Strukturbeweis für die genannte Ketonsäure zu erbringen.

Zunächst wurde die Einwirkung von Toluol auf Chinolinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid studiert, um zu ermitteln ob die Reaktion zu einem einheitlichen Produkte führt. 5 g Chinolinsäureanhydrid wurden mit 30 g trockenem Toluol übergossen und portionenweise mit 14 g frisch bereitetem Aluminiumchlorid versetzt. Nach vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als dunkel gefärbte Masse an den Wandungen des Gefäßes ab und wurde nach Abgießen des überschüssigen Benzols mit wenig Wasser und Salzsäure zersetzt. Bei der entstandenen Reaktionswärme löste sich alles bis auf einen unbedeutenden Rückstand, von welchem abfiltriert wurde. Nach längerem Stehen schieden sich geringe Mengen eines Körpers ab, der aus Wasser umkrystallisiert in Form feiner Täfelchen erhalten wurde und bei 150° schmolz. Die von diesem Körper abfiltrierte salzsaure Lösung wurde eingedampft und mit wenig Wasser aufgenommen. Nach zweitägigem Stehen erfüllte sich die Lösung mit einem dichten Haufwerk zarter Krystallnadeln. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte der Körper einen Schmelzpunkt von 169° und erwies sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit der von Just gewonnenen Ketonsäure, für welche er einen Schmelzpunkt von 166° angibt. In dem Körper vom Schmelzpunkt 150° vermute ich die isomere Ketonsäure gefunden zu haben, da derselbe jedoch in sehr geringen Mengen entsteht, konnte er noch nicht näher untersucht werden und beabsichtige ich die Untersuchung desselben in einem späteren Zeitpunkt wieder aufzunehmen. Das Hauptprodukt der Reaktion bildet die von Just gefundene Ketonsäure. Bei längerem Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt spaltet die Säure ein Molekül Kohlensäure ab und geht in ein Keton über, welches Just zufolge seiner Auffassung der Struktur der Ketonsäure als  $\beta$ -Tolylpyridylketon anspricht. Es lag nahe, dieses Keton aus Nicotinsäurechlorid mit Toluol und



Aluminiumchlorid darzustellen, um so einen direkten Beweis für dessen Struktur zu erbringen, aus welcher sich dann auch die Konstitution der in Frage stehenden Ketonsäure ergeben sollte. Es wurde gefunden, daß Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid fast quantitativ mit Nicotinsäurechlorid reagiert und diese Methode ganz allgemein geeignet ist, auf bequeme Weise zu den Ketonen des Pyridins zu gelangen.

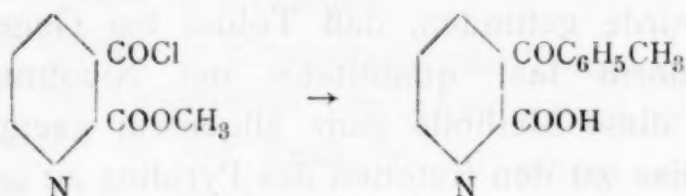
$\beta$ -Tolylpyridylketon. 2 g Nicotinsäurechlorid, dargestellt nach H. Meyer mit Thionylchlorid, wurden mit einem Überschuß von Toluol und der berechneten Menge Aluminiumchlorid vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zersetzt und das Toluol mit Wasserdampf abgeblasen. Nach Erkalten wurde die Lösung mit Lauge versetzt und das Keton, das sich ölig abschied, mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung ließ sich leicht in der Kälte mit Tierkohle entfärben, sie wurde mit geglühter Pottasche getrocknet und dann der größte Teil des Äther abdestilliert. Beim Erkalten schied sich das Keton in prächtigen farblosen langen Nadeln ab, die scharf den von Just angegebenen Schmelzpunkt von  $78^\circ$  zeigten. Hiermit erscheint die Struktur des von Just zuerst dargestellten Tolylpyridylketons sichergestellt und damit im Zusammenhange auch die Struktur der zugehörigen Ketonsäure.

An verschiedenen Beispielen konnte Kirpal<sup>1</sup> zeigen, daß die Friedel-Crafts'sche Reaktion bei Estersäurechloriden zu einheitlichen Produkten führt und die Kondensation bloß an der das Halogenatom tragenden Karboxylgruppe eintritt. Es war demnach mit Recht zu erwarten, daß man von Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylesterchlorid ausgehend zu  $\beta$ -Toluylicolinsäure gelangen müsse.

2 g Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylesterchlorid wurden nach der gewöhnlichen Weise mit Toluol kondensiert, das Kondensationsprodukt nach Entfernen des überschüssigen Toluols mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Nach längerem Stehen erfüllte sich der ganze Kolbeninhalt mit zarten farblosen nadelförmigen Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisieren

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 355 (1909); 31, 295 (1910).

aus Wasser bei  $169^{\circ}$  schmelzen. Die Ausbeute an  $\beta$ -Toluylicolinsäure war nahezu quantitativ und bildet die Reaktion eine weitere Stütze für die Struktur dieser Ketonsäure.



$\beta$ -*m*-Xyloypicolinsäure. Durch Kondensation von *m*-Xylol und Chinolinsäureanhydrid wurde unter Befolgung der bei Toluylicolinsäure gegebenen Vorschrift, eine Keton-säure gewonnen, die bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den konstanten Schmelzpunkt von  $142^{\circ}$  zeigte. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Toluol, Xylol und Chloroform und gibt wie alle Keton-säuren dieser Reihe ein schwerlösliches blaues Kupfersalz. Neben dieser Keton-säure scheint gleichzeitig noch eine zweite isomere Säure in kleinen Quantitäten zu entstehen, die bisher in reinem Zustande nicht isoliert werden konnte.

0.1951 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation  $7.7 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normaler Lauge.

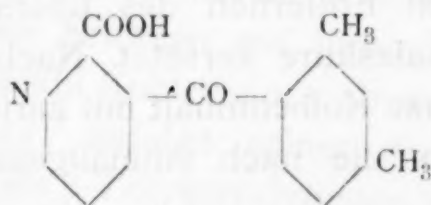
Berechnet für eine einbasische Säure:  $7.7 \text{ cm}^3$ .

0.1863 g Substanz gaben  $8.5 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und 740 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$
N .....	5.18	5.49

Xyloypicolinsäure geht beim Erhitzen unter Kohlensäure-verlust in ein Xylylpyridylketon über, dessen Struktur durch Synthese aus Nicotinsäurechlorid und *m*-Xylol ermittelt werden konnte. Die Stellung der Methylgruppen im Benzolkern scheint durch die Synthese der Metaxylolphtaloylsäure aus Phtalsäure-anhydrid und *m*-Xylol gegeben.<sup>1</sup> Meiner Xyloypicolinsäure kommt daher folgende Formel zu:



<sup>1</sup> F. Mayer, Berl. Ber., 15, 636 (1882).

$\beta$ -*m*-Xylylpyridylketon. 2 g Xyloypicolinsäure wurden in einem kleinen Kölbchen auf 150° erhitzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrnehmbar war. Dann wurde höher erhitzt und bei zirka 240° destillierte ein schwach gefärbtes Öl über, welches auch durch starke Kühlung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

0.2076 g Substanz gaben 12.7 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 20° und 740 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ON
N .....	6.84	6.63

Aus der alkoholischen Lösung des Ketons wurde auf Zusatz von Pikrinsäure ein in schön gelb gefärbten Blättchen krystallisierendes Pikrat erhalten, welches bei 134° schmolz und auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Die Darstellung des Ketons aus Nicotinsäureesterchlorid und *m*-Xylol verlief unter Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen nahezu quantitativ.

Das auf diesem Wege dargestellte *m*-Xylylpyridylketon konnte ebenfalls nicht zum Erstarren gebracht werden und gab aus alkoholischer Lösung ein Pikrat, welches in gelben Täfelchen krystallisierte und scharf bei 134° schmolz, wodurch die Identität beider Präparate erwiesen erscheint.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Kirpal für die Anleitung und Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.





## Gegenseitige Umsetzungen von Azinen und Semicarbazonen

von

**Dr. Gustav Knöpfer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen Landes-Oberrealschule in Brünn.

*Ausgeführt mit Unterstützung der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen«.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1911.)

Die folgenden Untersuchungen bilden die Ergänzung zu zwei Versuchsreihen,<sup>1</sup> die ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt ausgeführt habe. Es hat sich bei diesen ergeben, daß der Azinrest leicht durch den Phenylhydrazinrest und dieser wiederum durch den Semicarbazidrest verdrängbar ist. Dieses Ergebnis ließ voraussehen, daß der Azinrest auch durch den Semicarbazidrest sich verdrängen lassen werde.

Der Versuch bestätigte vollauf diesen Schluß. Alle in Untersuchung genommenen Azine konnten in Semicarbazone umgewandelt werden und die Reaktion war in der Mehrzahl der Fälle nicht umkehrbar. Diese größere Bindungsfestigkeit der Semicarbazidgruppe machte sich auch in der Bevorzugung der Bildung der Semicarbazone geltend, als die Aldehyde oder Ketone auf ein molekulares Gemenge von Semicarbazid und Hydrazin einwirkten. Es bildeten sich ausnahmslos die Semicarbazone, in vereinzelten Fällen trat daneben auch Azinbildung ein.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 804 (1908), 32, 3 (1910).

Bei einigen Aldehyden und Ketonen konnte ich nur eines der beiden für die Verdrängungsversuche erforderlichen Derivate erhalten oder die Einwirkung von Semicarbazid und Hydrazin verlief überhaupt in einer abnormalen Weise. Obzwar es sich also in diesen Fällen nicht um die im Thema bezeichneten Umsetzungen handelt, hielt ich es doch für angezeigt, über die bei diesen Versuchen gewonnenen Verbindungen an dieser Stelle zu berichten.

Die Verdrängung der Azingruppe durch den Semicarbazidrest wurde in der Regel in der Weise ausgeführt, daß das Azin in verdünntem Alkohol mit einem Gemenge von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat behandelt und das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt wurde. In der Folge wird diese Reaktion als »Umsetzung« bezeichnet.

Der umgekehrte Vorgang, die Umwandlung der Semicarbazone in Azine — die »Umkehrung« — wurde in analoger Weise versucht. Das Semicarbazon wurde in verdünntem Alkohol auf das Gemenge von Hydrazinsulfat und Soda einwirken gelassen und das Reaktionsprodukt hierauf in Wasser gegossen. Daran schließt sich dann stets ein dritter Versuch, bei welchem der Aldehyd oder das Keton dem »Basengemenge« zugesetzt wird. Dieses Gemenge ist eine Lösung von je 1 Molekül Hydrazinsulfat, Soda, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in Wasser.

### 1. Benzaldehyd.

**Umsetzung.** Wird Benzalazin in Alkohol gelöst und mit der konzentrierten wässerigen Lösung von 1 Molekül salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat versetzt, so tritt nach kurzer Zeit Entfärbung der gelben Lösung ein und die reichlich ausgeschiedene weiße Masse zeigt die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Semicarbazons.

Die Reaktion geht auch in Abwesenheit von Kaliumacetat vor sich.

**Umkehrung.** Benzalsemicarbazon wurde in verdünnt-alkoholischer Lösung mit 3 Molekülen Hydrazinsulfat und Soda gekocht. Selbst nach 2½ stündigem Kochen trat keine Gelbfärbung ein und beim Verdünnen mit Wasser entstand eine



weiße Fällung, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als unverändertes Semicarbazon erwies.

Aldehyd+Basengemenge. In die wässrige Lösung von je 1 Molekül salzsaurem Semicarbazid, Kaliumacetat, Hydrazinsulfat und Soda wurde die alkoholische Lösung von 1 Molekül Benzaldehyd gefügt. Bald bildet sich ein in Alkohol fast unlöslicher Niederschlag. Sowohl der in Lösung gegangene Teil als auch der Rückstand erwiesen sich als Semicarbazon.

## 2. Salicylaldehyd.

Die Umsetzung des Azins in das Semicarbazon erfolgte erst bei Einwirkung eines geringen Überschusses an Semicarbazid. 1 Molekül Azin wurde mit nicht ganz 2 Molekülen salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat eine halbe Stunde in verdünnt-alkoholischer Lösung gekocht. Es tritt Entfärbung ein und beim Fällern mit Wasser scheidet sich das weiße Semicarbazon aus. Aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisiert, zeigt es den verlangten Schmelzpunkt von 229°.

Umkehrung. Bei der Einwirkung molekularer Mengen von Hydrazinsulfat und Soda auf das Semicarbazon trat nach einstündigem Kochen in verdünnt-alkoholischer Lösung spurenweise Azinbildung ein, die sich dadurch bemerkbar macht, daß das nach der Aufarbeitung erhaltene Reaktionsprodukt wohl den Schmelzpunkt des Semicarbazons zeigt, aber schwach gelblich gefärbt ist. Bei einem Überschuß von 3 Molekülen Hydrazin ist die Umwandlung ins Azin nahezu vollständig. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man eine Fällung, die sich schwer in Alkohol löst. Sowohl der gelöste Anteil wie auch der Rückstand zeigen die gelbe Farbe des Azins. Der ein wenig höhere Schmelzpunkt, namentlich des gelösten Teiles, weist auf das Vorhandensein von noch unzersetztem Semicarbazon hin. Um die Bedenken zu zerstreuen, daß sich das Azin etwa beim anhaltenden Kochen aus dem Semicarbazon gebildet habe, wie solche Zersetzungen von Borsche<sup>1</sup> beob-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 34, 4299 (1901).

achtet wurden, wurde das Semicarbazon 2 Stunden in wässerig-alkoholischer Lösung gekocht; es blieb dabei unverändert.

Aldehyd + Basengemenge. Es bildet sich sogleich eine weiße Fällung, die mit Alkohol ausgezogen wurde. Der gelöste Teil und der Rückstand erwiesen sich als Semicarbazon.

### 3. *p*-Oxybenzaldehyd.

Umsetzung. Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Azins 1 Molekül salzsaures Semicarbazid, so erhält man eine klare gelbe Lösung, die auch beim Versetzen mit Wasser klar bleibt. Beim längeren Stehen oder beim Zusatz von Kaliumacetat, wobei Entfärbung eintritt, scheidet sich eine Fällung ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weißes Semicarbazon liefert.

Umkehrung. Wird das Semicarbazon in Alkohol gelöst und mit 1 Molekül Hydrazin (aus Sulfat und Soda), in wenig Wasser gelöst, versetzt und eine Stunde gekocht, so scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser eine Fällung aus, die nach dem Umkrystallisieren Farbe und Schmelzpunkt des Azins zeigte.

Aldehyd + Basengemenge. Es tritt eine weiße, in Alkohol leicht lösliche Fällung von entstandenem Semicarbazon auf.

### 4. Vanillin.

Das Azin wurde mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat vermengt, etwas verdünnter Alkohol zugesetzt und aufgekocht. Es tritt Entfärbung ein. Nach dem Zusatz von Wasser scheidet sich eine weiße Fällung von entstandenem Semicarbazon aus.

Umkehrung. Bei der Einwirkung von 4 Molekülen Hydrazinsulfat und Soda blieb das Semicarbazon unverändert.

Aldehyd + Basengemenge. Weiße Fällung. Sowohl der von Alkohol aufgenommene wie der ungelöst gebliebene Teil erweisen sich als Semicarbazon.

### 5. Anisaldehyd.

Das Azin wurde mit einigen Tropfen verdünntem Alkohol versetzt und mit 1 Molekül salzsaurem Semicarbazid verrieben;

es tritt zunächst keine Reaktion ein. Fügt man aber noch 1 Molekül Kaliumacetat hinzu, so entfärbt sich die Masse und ergibt nach der Aufarbeitung das Semicarbazon.

Umkehrung. Es gelangten 3 Moleküle Hydrazinsulfat und Soda zur Einwirkung auf das Semicarbazon. Nach ein- einhalbstündigem Kochen ging das Semicarbazon unverändert hervor.

Aldehyd + Basengemenge. Die entstandene weiße Fällung ist in Alkohol schwer löslich und erweist sich ebenfalls als das Semicarbazon.

### 6. Cuminol.

Umsetzung. Molekulare Mengen der Komponenten wurden unter Zusatz von sehr verdünntem Alkohol verrieben, hierauf noch Alkohol zugesetzt und sich selbst überlassen. Nach 6 Stunden wurde mit Wasser gefällt und wie früher verfahren. Es wurden die charakteristischen weißen, glänzenden Schuppen mit dem Schmelzpunkt des Semicarbazons erhalten.

Umkehrung. 4 Moleküle Hydrazinsulfat und Soda gelangten in der wiederholt angegebenen Weise zur Einwirkung. Nach dreiviertelstündigem Kochen wurde das beim Fällen mit Wasser entstandene Produkt mit wenig Alkohol behandelt. Der gelöste und ungelöste Teil erwies sich als Semicarbazon.

Aldehyd + Basengemenge. Gelbliche Fällung, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol die charakteristischen Krystalle des Semicarbazons liefert.

### 7. Piperonal.

Umsetzung. Bei der Einwirkung molekularer Mengen resultiert nach der Fällung mit Wasser ein schwach gelblicher Niederschlag, der diese Färbung auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol behält, doch den Schmelzpunkt des Semicarbazons zeigt. Wird jedoch ein geringer Überschuß von Semicarbazid verwendet, so entfärbt sich das Reaktionsprodukt beim Erwärmen vollständig und ergibt weißes Semicarbazon.



Umkehrung. Selbst 6 Moleküle Hydrazin (als Sulfat und Soda) wirkten bei zweistündigem Kochen in wässrig-alkoholischer Lösung nicht ein, das Semicarbazon blieb unverändert.

Aldehyd+Basengemenge. Weiße Fällung, die mit wenig Alkohol extrahiert wurde. Der dabei in Lösung gegangene wie der ungelöste Teil erwiesen sich als Semicarbazon.

### 8. Furfurol.

Umsetzung. Molekulare Mengen wurden in verdünntem Alkohol aufgeköcht. Die klare Lösung scheidet beim Erkalten das Semicarbazon aus.

Umkehrung. Bei der Behandlung des Semicarbazons mit 4 Molekülen Hydrazin (aus Sulfat und Soda) in verdünnt-alkoholischer Lösung in der Siedehitze bildet sich eine klare Lösung, die nach einiger Zeit unverändertes Semicarbazon ausscheidet.

Aldehyd+Basengemenge. Es entsteht das Semicarbazon.

### 9. *o*-Nitrobenzaldehyd.

Umsetzung. Bei zweistündigem Kochen des Azins mit 1 Molekül Semicarbazid und Kaliumacetat bildet sich das Semicarbazon. Das nach dem Fällern mit Wasser erhaltene Filtrat scheidet beim Ansäuern eine weitere geringe Menge des Semicarbazons aus.

Umkehrung. In gleicher Weise wie bei den vorangehenden Fällen verfahren, erhält man das Semicarbazon selbst bei Einwirkung von 4 Molekülen Hydrazin unverändert wieder.

Aldehyd+Basengemenge. Es tritt die Bildung eines gelben, in Alkohol sehr schwer löslichen Niederschlages auf. Der in Alkohol übergehende sowie der ungelöste Teil erweisen sich als Semicarbazon.

### 10. *m*-Nitrobenzaldehyd.

Umsetzung. Molekulare Mengen der Komponenten wurden in verdünnt-alkoholischer Lösung aufgeköcht und mit

Wasser gefällt. Es resultiert das Semicarbazon. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß das erhaltene Produkt intensiver gelb gefärbt ist, als es dem Semicarbazon zukommt, und daß daraus auf eine spurenweise Beimengung von Azin, dessen Lösungsverhältnisse denen des Semicarbazons sehr ähnlich sind, geschlossen werden kann.

Umkehrung. Selbst bei mehrstündiger Einwirkung von überschüssigem Hydrazin (als Sulfat und Soda) blieb das Semicarbazon unverändert.

Aldehyd + Basengemenge. Die entstandene gelbe Fällung wurde mit Alkohol behandelt, worin sich nur ein kleiner Teil löste. Der ungelöste Teil zeigte den Schmelzpunkt des Semicarbazons, während der in Lösung gegangene Teil um etwa  $10^{\circ}$  niedriger schmolz und offenbar mit Spuren Azin vermenget war. Immerhin hat sich der Hauptmenge nach Semicarbazon gebildet.

### 11. *p*-Nitrobenzaldehyd.

Umsetzung. Das Azin wurde in alkoholischer Lösung selbst bei Einwirkung eines Überschusses von Semicarbazid nicht zersetzt. Löst man hingegen das molekulare Gemenge der Komponenten in Eisessig in der Wärme und fällt hierauf mit Wasser, so scheidet sich ein Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig das Semicarbazon liefert.

Umkehrung. Das Semicarbazon wird in alkoholischer Lösung selbst von einem Überschuß von Hydrazin (aus Sulfat und Soda) nicht verändert. In Eisessig wirken molekulare Mengen auch nicht aufeinander ein, überschüssiges Hydrazin führt aber unter diesen Umständen zur Azinbildung.

Aldehyd + Basengemenge. Es entsteht eine gelbe Fällung, die mit heißem Alkohol ausgezogen wurde. Der unlösliche Teil ergab das Azin, während der gelöste Teil, der auch die hellere gelbe Farbe des Semicarbazons zeigt, sich als Semicarbazon erweist.

## 12. Zimtaldehyd.

Umsetzung. Äquimolekulare Mengen wirken beim kurzen Erhitzen in verdünnt-alkoholischer Lösung aufeinander nicht ein. Gelangen aber 2 Moleküle Semicarbazid zur Einwirkung, so bildet sich bei der gleichen Behandlungsweise das Semicarbazon.

Umkehrung. Unter der Einwirkung von 4 Molekülen Hydrazin (als Sulfat und Soda) blieb das Semicarbazon nach zweistündigem Kochen unverändert.

Aldehyd+Basengemenge. Die gelbliche Fällung, mit Alkohol behandelt, ergab, daß sowohl der vom Alkohol aufgenommene wie der ungelöst gebliebene Teil Semicarbazon sind.

## 13. *p*-Dimethylamidobenzaldehyd.

Umsetzung. In alkoholischer Lösung erfolgt die Umsetzung nicht. Wenn man hingegen in Essigsäure löst, mit Wasser stark verdünnt und einen geringen Überschuß von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat zusetzt, so tritt beim Stehenlassen Entfärbung der ursprünglich roten Flüssigkeit ein. Beim Neutralisieren mit Kalilauge scheiden sich weiße Krystalle des Semicarbazons ab.

Umkehrung. Die Einwirkung von 6 Molekülen Hydrazinsulfat und Soda führte zur Bildung des Azins.

Aldehyd+Basengemenge. Gelbe Färbung, die auch beim Umkrystallisieren gelbe Krystalle ergibt. Sie zeigen den Schmelzpunkt wie das weiße Semicarbazon und behalten auch beim Umkrystallisieren die gelbe Farbe, die vermutlich von beigemengtem Azin herrührt.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, daß das in meiner letzten Abhandlung beschriebene Semicarbazon dieses Aldehyds bereits von Franz Sachs und Ludwig Sachs<sup>1</sup> hergestellt wurde. Nach ihren Angaben bildet das Semicarbazon gelbliche Nadeln, während ich vollkommen weiße Krystalle erhielt.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 38, 525.



#### 14. Resorcylaldehyd.

Umsetzung. Erst bei Anwendung von 2 Molekülen Semicarbazid tritt die Bildung des Semicarbazons aus dem Azin ein. Doch ist auch in diesem Falle die Umsetzung nur unvollständig.

Umkehrung. Schon etwas mehr als die molekulare Menge Hydrazinsulfat und Soda wandelt das Semicarbazon bei 1½-stündigem Kochen in verdünnt-alkoholischer Lösung in das Azin um. Beim Versetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser scheidet sich die Hauptmenge, beim Ansäuern des Filtrates ein weiterer Teil des Azins aus.

Aldehyd+Basengemenge. Es resultiert nach zwölfstündigem Stehen eine in Alkohol fast unlösliche gelbe Fällung vom Schmelzpunkte des Semicarbazons. Auch hier dürfte die gelbe Farbe die Folge beigemengter Spuren von Azin sein.

#### 15. Protokatechualdehyd.

Umsetzung. Beim kurzen Kochen des molekularen Gemenges tritt Klärung ein, die Flüssigkeit ist fast farblos und wird auch auf Zusatz von Wasser zunächst nicht gefällt. Erst nach zwei Stunden etwa scheiden sich die chamoisfarbenen harten Krystalle des Semicarbazons aus und zeigen auch den verlangten Schmelzpunkt.

Umkehrung. In sehr verdünnter alkoholischer Lösung trat beim Erhitzen des molekularen Gemenges nach kurzer Zeit Lösung ein. Nach 1½-stündigem Kochen wurde mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Nach einigen Stunden scheidet sich das Semicarbazon wieder ab. Bei Einwirkung eines größeren Überschusses von Hydrazin findet teilweise Azinbildung statt.

Aldehyd+Basengemenge. Es entsteht bloß das Semicarbazon.

#### 16. Acetophenon.

Umsetzung. Beim Aufkochen des molekularen Gemisches erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die beim

Zusatz von Wasser das Semicarbazon ausscheidet. Bei geringem Überschuß von Semicarbazid ist die Lösung farblos.

Umkehrung. Das Semicarbazon erweist sich gegen die Einwirkung von 4 Molekülen Hydrazin (aus Sulfat und Soda) resistent. Es trat nicht einmal Gelbfärbung der Lösung ein.

Keton+Basengemenge. Es bildet sich bloß das Semicarbazon.

### 17. Benzylidenaceton.

Umsetzung. Beim Erhitzen des molekularen Gemenges hellt sich die Lösung auf und scheidet beim Füllen mit Wasser das Semicarbazon aus.

Umkehrung. 6 Moleküle Hydrazinsulfat und Soda wirkten zwei Stunden in der Siedehitze der verdünnt-alkoholischen Lösung ein, ohne das Semicarbazon zu verändern.

Keton+Basengemenge. Auch hier entsteht bloß das Semicarbazon.

### 18. Äthylphenylketon.

Das Ketazin dieses Aldehyds, über das ich in der Literatur keine Angaben fand, erhielt ich durch Einwirkung des Ketons auf die wässrige Lösung von Hydrazinsulfat und Soda.

Die Verbindung stellt schöne gelbe, in Alkohol lösliche Nadeln dar, die bei 79 bis 80° schmelzen.

Die Analyse ergab:

0.1895 g Substanz lieferten 18.0 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff,  $b = 735$  mm,  $t = 22^\circ$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>
N .....	10.71	10.60

Das Semicarbazon dieses Ketons erhielt ich durch Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wässriger Lösung auf das Keton.

Die erhaltene Substanz bildet weiße, in Alkohol leicht lösliche Krystalle, die nach meinem Befunde bei 179 bis 180°

schmelzen, während in der Literatur die Werte 173 bis 175°<sup>1</sup> und 182°<sup>2</sup> angegeben sind.

Die ausgeführte Analyse ergab:

0.2094 g Substanz lieferten 41.7 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff,  $b = 737$  mm,  $t = 21^\circ$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}ON_3$
N .....	22.12	21.99

Umsetzung. Das Azin setzt sich in alkoholischer Lösung selbst bei Einwirkung eines Überschusses von Semicarbazid nicht um, die Lösung bleibt gelb. In Eisessig erfolgt jedoch die Verdrängung schon bei Einwirkung eines geringen Überschusses der zersetzenden Base. Dabei macht sich der Geruch des freien Ketons bemerkbar, ein Beweis, daß eine partielle Spaltung des Azins stattfindet.

Umkehrung. 5 Moleküle Hydrazinsulfat und Soda wurden eine Stunde in Siedehitze auf die wässrig-alkoholische Lösung des Semicarbazons einwirken gelassen. Es wurde hierauf mit Wasser gefällt. Nach 24 Stunden schied sich unverändertes Semicarbazon aus.

Keton+Basengemenge. Es bildet sich bloß das Semicarbazon.

### 19. Aceton.

Umsetzung. Das durch wiederholte Destillation von jeder Spur beigemengten Acetons befreite Azin (Siedepunkt 131°) wurde in wässriger Lösung mit der molekularen Menge von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat versetzt. Bald entsteht eine reichliche weiße Ausscheidung des Semicarbazons. Die Verdrängung geht auch in schwach alkalischer Lösung vor sich.

Umkehrung. Das Semicarbazon wurde in heißem Wasser gelöst und 1 Molekül Hydrazinhydrat, d. i. die doppelte,

<sup>1</sup> Annalen, 321, 103, Stobbe und Niedenzu.

<sup>2</sup> Compt. rend., 133, 1218, Blaise.



theoretisch erforderliche Menge, zugesetzt. Beim Abkühlen scheidet sich Semicarbazon aus. Die Menge desselben ist allerdings wesentlich geringer als die verwendete, was einerseits der Löslichkeit des Semicarbazons in Wasser, andererseits einer partiell erfolgten Azinbildung, die sich durch den charakteristischen Azingeruch kundtut, zuzuschreiben ist.

Keton+Basengemenge. Auf die wässrige Lösung des molekularen Gemenges von salzsaurem Semicarbazid, Kaliumacetat und  $\frac{1}{2}$  Molekül Hydrazinhydrat wurde 1 Molekül Aceton einwirken gelassen. Es scheidet sich in reichlicher Menge das weiße Semicarbazon aus.

## 20. Dibenzalacetone.

Weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung gelang die Darstellung des bisher unbekannten Semicarbazons dieses Ketons. Sie erfolgt jedoch leicht in essigsaurer Lösung. Man löst das Keton in Eisessig und fügt die kalte Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in Wasser hinzu. Nach einem Tage scheiden sich schöne Drusen des Semicarbazons aus. Weiße, in Alkohol lösliche Nadeln, die bei 187 bis 190° schmelzen.

Die Analyse ergab:

- I. 0.1854 g Substanz lieferten 23.6 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff,  $b = 734$  mm,  $t = 15^\circ$ .  
 II. 0.1958 g Substanz lieferten 25.3 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff,  $b = 731$  mm,  $t = 17.5^\circ$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}H_{17}ON_3$
N .....	14.38	14.41	14.43

Zum Azin vermochte ich nicht zu gelangen, obzwar verschiedene Wege zu seiner Darstellung eingeschlagen wurden. In wässriger, alkoholischer und essigsaurer Lösung reagiert Hydrazin auf das Keton nicht, auch nicht beim Erhitzen im

Rohr auf 130°. Ebenso waren die Versuche zur Darstellung des Azins durch Erhitzen des Semicarbazons erfolglos.

### $\alpha$ -Dichloraceton.

Einwirkung von Semicarbazid. Zu der wässrigen Lösung eines Moleküls salzsauren Semicarbazids (ohne Kaliumacetat) wurde die alkoholische Lösung eines Moleküls Keton gefügt. Es scheidet sich sogleich eine reichliche Fällung weißer Krystalle des Semicarbazons ab. Im Filtrate scheidet sich nach längerem Stehen noch eine geringe Menge einer weiter unten beschriebenen Verbindung vom Schmelzpunkt 254° ab.

$\alpha$ -Dichloracetonsemicarbazon schmilzt bei 163° und zersetzt sich sehr leicht unter Bildung der bereits erwähnten, bei 254° schmelzenden Verbindung. Diese Zersetzung tritt schon beim Kochen des Semicarbazons mit Wasser oder verdünntem Alkohol ein.

Zur Analyse des Semicarbazons wurde das mit kaltem Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther gewaschene Rohprodukt verwendet.

Die Chlorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß die Substanz in Ammoniak gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und hierauf mit Silbernitrat gefällt wurde.

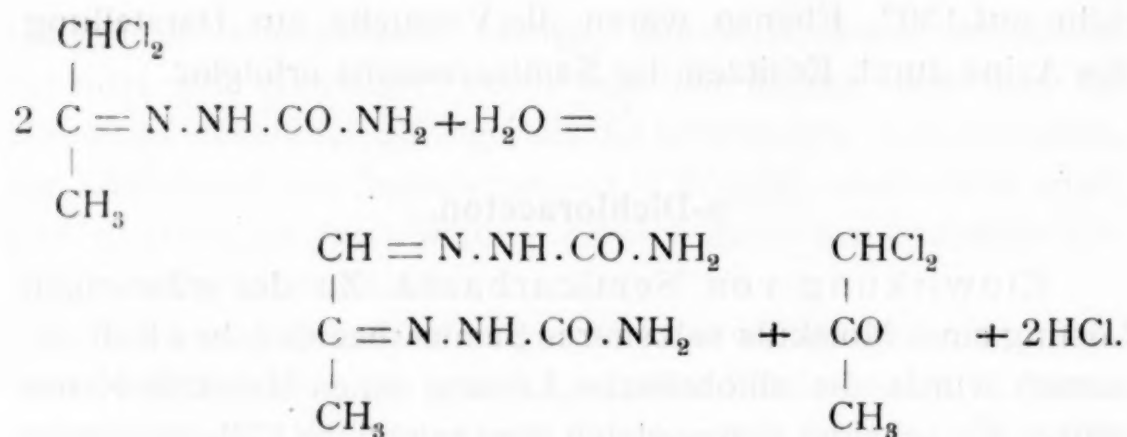
0.1490 g Substanz lieferten 30.0 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff,  $b = 748$  mm,  $t = 17^\circ$ .

0.1873 g Substanz lieferten 0.2891 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7ON_3Cl$
N .....	23.02	22.82
Cl .....	38.10	38.58

Das  $\alpha$ -Dichloracetonsemicarbazon ist in Alkalien und in Kaliumacetatlösung löslich. Die durch Kochen mit Wasser erfolgende Zersetzung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Neben  $\alpha$ -Dichloraceton, dessen Gegenwart sich durch den charakteristischen Geruch bemerkbar macht, hat sich Methylglyoxaldisemicarbazon oder Brenztraubensäurealdehyddisemicarbazon gebildet, jene bereits erwähnte Verbindung vom Schmelzpunkt  $254^\circ$ . Es ist nicht deutlich kristallisiert und bildet ein fast weißes Pulver. In Wasser und den üblichen Solvenzien ist es fast unlöslich, in heißer Kalilauge ist es löslich und scheidet sich beim Erkalten zum Teil wieder aus.

Die Analyse ergab:

0.1082 g Substanz lieferten  $43.3 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff,  $b = 739 \text{ mm}$ ,  $t = 17^\circ$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6$
N .....	45.20	45.16

Die Verbindung ist identisch mit der von A. Wohl und W. Lange<sup>1</sup> und jener von C. Harries und H. Türk<sup>2</sup> erhaltenen. Auch von Rupe und Kessler<sup>3</sup> wurde sie aus Isonitrosoaceton durch Verdrängung des Isonitrosoresstes durch den Semicarbazidrest hergestellt.

Zur weiteren Identifizierung der von mir hergestellten Verbindung habe ich die in meiner vorigen Abhandlung gemachte

<sup>1</sup> Berl. Ber., 41, 3618 (1908).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 38, 1633 (1905).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 42, 4719 (1909).



Beobachtung verwertet, daß sich Semicarbazone durch Behandlung mit Phenylhydrazin in Phenylhydrazone umsetzen lassen.

Wird die in Rede stehende Verbindung mit einer Lösung von Phenylhydrazin\* in Alkohol und Essigsäure gekocht, so tritt bald Lösung ein und beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle ab, die den Schmelzpunkt  $148^{\circ}$  und die Eigenschaften des von Pechmann<sup>1</sup> sowie auch von Wohl und Lange<sup>2</sup> hergestellten Methylglyoxalphenylosazons zeigen.

Pechmann erhielt die Verbindung durch Erwärmen von Nitrosoaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin, wobei die Oximidogruppe durch den Phenylhydrazinrest verdrängt wird.

Dasselbe Osazon konnte ich auch erhalten beim Behandeln des Dichloracetonsemicarbazons mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung.

Umgekehrt konnte auch im Osazon die Phenylhydrazin-Gruppe durch die Semicarbazidgruppe rücksubstituiert werden. Wenn man auf die alkoholische Lösung des Osazons die konzentrierte wässrige Lösung von salzsaurem Semicarbazid einwirken läßt, so scheidet sich zunächst keine Fällung aus. Fügt man jedoch noch Kaliumacetat hinzu, so fällt das Disemicarbazon aus.

Das Azin des  $\alpha$ -Dichloracetons konnte ich nicht erhalten. Hydrazin wirkt auf das gechlorte Keton sehr stürmisch ein und auch die Versuche, die eine Mäßigung der Einwirkung bezweckten, führten stets zu harzigen Produkten. Auch aus dem Semicarbazon durch Einwirkung von Hydrazin glückte die Herstellung des Azins nicht. Indessen beabsichtige ich, diese Versuche fortzusetzen.

### Chloralhydrat.

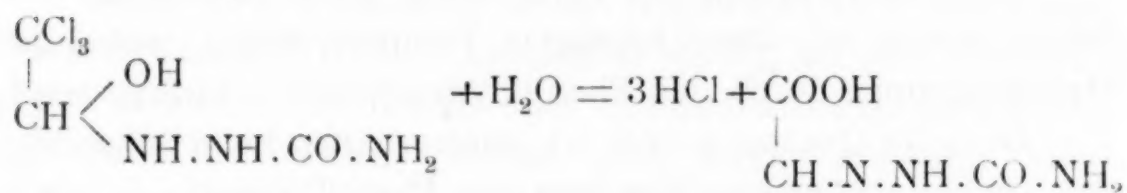
Chloralhydrat reagiert sowohl mit Semicarbazid als auch mit Hydrazinhydrat unter Bildung von Additionsprodukten, die dem Aldehydammoniak analog zusammengesetzt sind.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 2453.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 41, 3619.

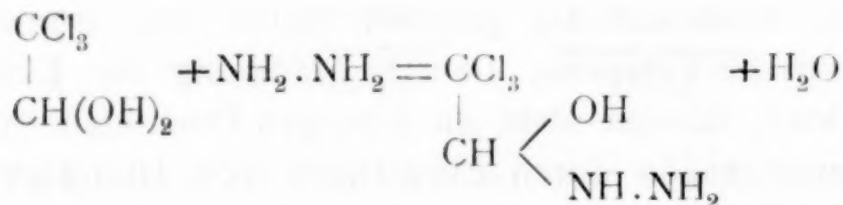
Das Chloralsemicarbazid wurde von André Kling<sup>1</sup> durch Behandeln von Chloralhydrat mit Semicarbazid erhalten und bildet farblose, bei 90° unter Gelbfärbung sich zersetzende Krystalle. Sie lösen sich ein wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich leicht in Salzsäure und Semicarbazonglyoxylsäure, eine weiße, in Wasser schwer lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 235 bis 238°.

Es spielt sich dabei folgende Reaktion ab:



Von dieser Reaktion wurde bei den weiter beschriebenen Versuchen zur Identifizierung des Chloralsemicarbazids Gebrauch gemacht.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chloralhydrat. Setzt man zur wässrigen, nicht zu verdünnten Lösung von Chloralhydrat die theoretische Menge von Hydrazinhydrat oder auch schwefelsaurem Hydrazin und Soda, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in nahezu quantitativer Menge Chloralhydrazid aus.



Die Verbindung stellt schöne, weiße Krystalle dar, die bei 85° unter Zersetzung schmelzen, wobei sich das Schmelzröhrchen mit einer rötbraunen Masse füllt. Die Substanz ist wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser und in Alkohol löslich. Die wässrige Lösung zeigt neutrale Reaktion, scheidet beim Versetzen mit Silbernitrat kein Chlorsilber aus, dagegen findet nach kurzer Zeit Abscheidung metallischen Silbers statt.

<sup>1</sup> Compt. rend., 148, 568.

Die Analyse dieser Verbindungen, über die ich in der Literatur keine Angaben fand, lieferte folgende Werte:

0.2207 g Substanz gaben 29.8 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff,  $b = 749$  mm,  $t = 14^\circ$ .  
0.2973 g Substanz gaben 0.7074 g Chlorsilber.

In 100 Teilen

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5ON_2Cl_3$
N .....	15.65	15.60
Cl .....	58.83	59.33

Die Verbindung ist sehr leicht zersetzlich. Schon beim Aufbewahren im Exsikkator geht sie unter Abspaltung von Salzsäure in eine rotbraune Masse über. Mit Wasser gekocht, tritt unter Bildung von Chloroform Zersetzung ein und es verbleibt eine klare Lösung. Noch rascher vollzieht sich dieser Prozeß unter dem Einflusse von Basen.

Mit Säuren erhitzt, zersetzt sich die Verbindung sehr stürmisch unter Gasentwicklung und Ausscheidung einer braunroten Masse, die mit der bei der Selbstzersetzung und beim Schmelzen sich bildenden identisch zu sein scheint. Da dieses Produkt amorph ist und auch alle bisher versuchten Reinigungsmethoden stets nur zu amorphen Substanzen führten, bin ich noch nicht in der Lage, über die hier stattfindenden Vorgänge zu berichten, und werde die Untersuchungen fortsetzen.

Auch mit diesen beiden Additionsprodukten des Chlorals habe ich Verdrängungsversuche angestellt und auch hier finden können, daß die Hydrazidgruppe durch die Semicarbazidgruppe verdrängt wird und daß unter sonst gleichen Umständen die Bildung des Semicarbazids bevorzugt wird.

Umsetzung. Das Chloralhydrazid wird vorsichtig in warmem Wasser gelöst, ohne daß Zersetzung mit Chloroformabspaltung eintritt, und hierzu die konzentrierte Lösung von 1 Molekül Semicarbazid und Kaliumacetat gefügt. Beim Erkalten scheidet sich das Chloralsemicarbazid aus.

Auch in der Kälte kann die Verdrängung erfolgen, wenn man in der Weise verfährt, daß man das Hydrazid in sehr ver-



dünnter Salzsäure löst, hierauf die berechnete Menge salzsauren Semicarbazids und einen Überschuß von Kaliumacetat zusetzt. Es scheidet sich alsbald das Chloralsemicarbazid ab. Hier dürfte jedoch der Verdrängung eine Spaltung des Chloralhydrazids vorangehen, da sich dieses aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure durch Zusatz von Kaliumacetat nicht wieder abscheidet, sondern als gelbes Zersetzungsprodukt ausfällt. Das Chloralsemicarbazid hingegen geht aus seiner salzsauren Lösung durch Zusatz von Kaliumacetat unverändert hervor.

In alkalischer Lösung gelang die Umsetzung des Hydrazides ins Semicarbazid nicht, da unter Chloroformbildung Zersetzung eintrat.

Umkehrung. Wird das Chloralsemicarbazid vorsichtig in warmem Wasser gelöst und hierzu die konzentrierte Lösung von Hydrazinsulfat und Kaliumacetat gefügt, so scheidet sich beim Erkalten unverändertes Chloralsemicarbazid aus.

Bei Verwendung von freiem Hydrazinhydrat jedoch wurde das Semicarbazid in wässriger und in alkoholischer Lösung entweder ins Hydrazid umgewandelt oder es trat Zersetzung unter Chloroformbildung ein.

Chloralhydrat+Basengemenge. Läßt man auf die Lösung von je 1 Molekül salzsaurem Semicarbazid, Hydrazinsulfat (oder Hydrazinhydrat) und der entsprechenden Menge Soda 1 Molekül Chloralhydrat einwirken, so bildet sich das Chloralsemicarbazid.

Bei diesen Versuchen wurde zur Unterscheidung des Chloralhydrazides vom Chloralsemicarbazid, deren Schmelzpunkte nahe aneinander liegen und deren Löslichkeitsverhältnisse ähnliche sind, das Verhalten der beiden Substanzen im Schmelzpunktsröhrchen und das Verhalten gegen Säuren herangezogen. Das Semicarbazid schmilzt unter Bildung einer gelblichen Flüssigkeit und liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure einen weißen, bei 235 bis 238° schmelzenden Niederschlag von Semicarbazonglyoxylsäure. Das Hydrazid schmilzt unter Bildung von rotbraunen Zersetzungsprodukten, die das ganze Röhrchen erfüllen, und scheidet beim Erhitzen mit Salzsäure vermutlich denselben Körper als

rotbraune Fällung aus. Diese Reaktionen ließen allerdings dort, wo vielleicht ein Gemenge beider Verbindungen vorlag, vermutlich bei der Umkehrung, nur die Gegenwart des Hydrazids erkennen.

Zum Schlusse füge ich auch hier eine Übersicht der bei der gegenseitigen Umsetzung der Azine und Semicarbazone erhaltenen Resultate bei, wobei wieder in der ersten Rubrik die verwendeten Aldehyde oder Ketone angeführt sind und die zweite und dritte Rubrik den Erfolg der »Umsetzung« und »Umkehrung« angeben. In der letzten Rubrik ist das Ergebnis der Einwirkung des Aldehyds oder Ketons auf das molekulare Gemenge von Semicarbazid und Hydrazin (»Basengemenge«) eingetragen.

Nummer	Aldehyd, Keton	Azin $\rightleftharpoons$ Semicarbazon		Aldehyd, Keton und Basen- gemenge
		$\longrightarrow$	$\longleftarrow$	
1	Benzaldehyd . . . .	+ (in Alkohol)	— (in Alkohol)	Semicarbazon
2	Salicylaldehyd ..	+ » »	+ » »	»
3	<i>p</i> -Oxybenzaldehyd . . . . .	+ » »	+ » »	»
4	Vanillin . . . . .	+ » »	— » »	»
5	Anisaldehyd . . . .	+ » »	— » »	»
6	Cuminol . . . . .	+ » »	— » »	»
7	Piperonal . . . . .	+ » »	— » »	»
8	Furfurol . . . . .	+ » »	— » »	»
9	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd . . . . .	+ » »	— » »	»
10	<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd . . . . .	+ » »	— » »	»
11	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd . . . . .	+ (in Eisessig)	+ (in Eisessig)	Semicarbazon +Azin
12	Zimtaldehyd . . . .	+ (in Alkohol)	— (in Alkohol)	Semicarbazon
13	<i>p</i> -Dimethylamido- benzaldehyd ..	+ (in Esessig)	+ » »	Semicarbazon +Azin

Nummer	Aldehyd, Keton	Azin $\rightleftharpoons$ Semicarbazon		Aldehyd, Keton und Basen- gemenge
		$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$	$\xleftarrow{\hspace{1cm}}$	
14	Resorcydaldehyd .	+ (in Alkohol)	+ (in Alkohol)	Semicarbazon
15	Protokatechu- aldehyd . . . . .	+ » »	+ » »	»
16	Acetophenon . . . .	+ » »	— » »	»
17	Benzylidenaceton	+ » »	— » »	»
18	Äthylphenylketon	+ (in Eisessig)	— » »	»
19	Aceton . . . . .	+ (in Alkohol)	+ » »	»



# Zur Kenntnis der Trioxybenzoesäuren

von

**Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Juni 1911.)

## A. Allgemeiner Teil.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es in erster Linie, den Einfluß der Stellung der Hydroxylgruppen, beziehungsweise der Carboxylgruppe auf den Eintritt neuer Substituenten und das chemische Verhalten der entstandenen Substitutionsprodukte zu studieren.

Da eine Nitrierung der Trioxybenzoesäuren auf Schwierigkeiten stieß, wurde die Einwirkung von Brom versucht; von den bisher bekannten Trioxybenzoesäuren wurden die Phloroglucincarbonsäure, die Pyrogallolcarbonsäure und eine Oxyhydrochinoncarbonsäure bisher unbekannter Konstitution, die von J. Thiele und K. Jäger<sup>1</sup> zuerst dargestellt worden war, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Von den Gallussäuren sind Bromderivate bereits bekannt, und zwar erhielt Hlasiwetz<sup>2</sup> und später Grimaux<sup>3</sup> durch Behandeln der Säure mit Brom sowohl ein Mono- als auch ein Disubstitutionsprodukt; zur Reindarstellung dieser Säuren ist am besten die Bromierung in Chloroformlösung nach Biérix'<sup>4</sup> Methode geeignet, wovon ich mich durch eigene Versuche überzeugen konnte.

Bei den bromierten Gallussäuren wurde die Untersuchung auf die Feststellung der Festigkeit, mit der das Carboxyl

<sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges., 34, 2840.

<sup>2</sup> Annalen, 142, 250.

<sup>3</sup> Zeitschrift für Chemie, 1867, 431.

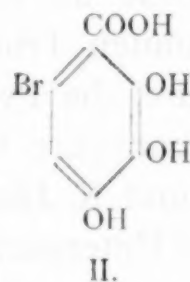
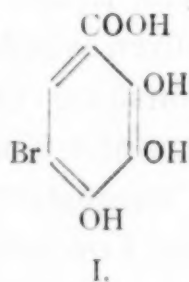
<sup>4</sup> Bulletin de la société chimique de Paris [3], VII, 412 und IX, 241.

im Molekül gebunden ist, beschränkt, indem die Kohlendioxyd-  
abspaltung beim Kochen mit Wasser quantitativ ermittelt  
wurde.

Was nun das Verhalten der Trioxybenzoesäuren gegen-  
über Brom anbelangt, so wurde folgendes festgestellt:

Die Phloroglucincarbonsäure liefert kein Bromsubsti-  
tutionsprodukt, sondern spaltet bei der Bromierung Kohlen-  
dioxyd ab und gibt dabei je nach der Brommenge Di- oder  
Tribromphloroglucin. Da ein Dibromphloroglucin bisher nicht  
bekannt war, so wurden seine Eigenschaften bei dieser Ge-  
legenheit näher untersucht

Die Pyrogallolcarbonsäure nimmt zunächst 1 Atom Brom  
auf und liefert dabei eine Monobrompyrogallolcarbonsäure.  
Welche Stellung das Bromatom einnimmt, konnte noch nicht  
mit Sicherheit festgestellt werden, doch sprechen alle bisher  
gemachten Beobachtungen, wie besonders die Möglichkeit der  
Esterifizierung der Säure mit Alkohol und Salzsäure (oder  
Schwefelsäure) sowie der Umstand, daß Brom gewöhnlich in  
Metastellung zur Carboxylgruppe tritt, dafür, daß ihr die  
Formel I zukommt.



Weitere Bromierung der Pyrogallolcarbonsäure war nicht  
möglich, da unter Abspaltung von Kohlendioxyd Bildung von  
Dibrompyrogallol (beziehungsweise Tribrompyrogallol) erfolgte.

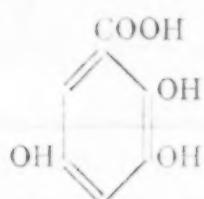
Ein Dibrompyrogallol war bereits von A. Einhorn<sup>1</sup> durch  
Kohlendioxydabspaltung aus Dibrompyrogallolcarbonat erhalten  
worden; diese Verbindung, der Einhorn die Konstitution eines  
4, 6-Dibrom-1, 2, 3-Trioxylbenzols zuschreibt, ist aller Wahr-  
scheinlichkeit nach mit der von mir aus der Pyrogallolcarbonsäure  
erhaltenen identisch. Einhorn gibt für sein Dibrompyrogallol

<sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges., 37, 113.

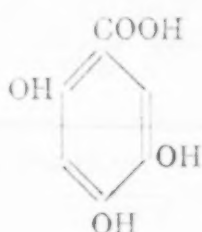
an, daß es bei  $158^{\circ}$  unter Dunkelfärbung schmilzt und sich bei wenig erhöhter Temperatur vollständig zersetzt; ich fand stets bei  $160^{\circ}$  erst Sinterung, worauf bei  $173^{\circ}$  stürmische Zersetzung erfolgte. Bei dem Umstande, daß man es hier aber nicht mit einem eigentlichen Schmelzpunkte, sondern mit einem Zersetzungspunkte zu tun hat, dürfte der geringe Unterschied wohl kaum schwer ins Gewicht fallen. Die Bildung des 4,6-Dibrompyrogallols wäre gleichzeitig der beste Beweis für die vorhin angegebene Konstitution der Brompyrogallolcarbonsäure.

Von der Oxyhydrochinoncarbonsäure waren bisher nur die physikalischen sowie einige chemische Eigenschaften und an Derivaten nur das Triacetat bekannt. Ich habe diese Angaben zunächst durch Untersuchung eines Baryumsalzes ergänzt und weiter versucht, auch die bisher unbekannte Konstitution dieser Verbindung aufzuklären.

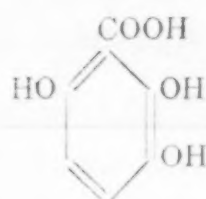
Bei Eintritt einer Carboxylgruppe in das Oxyhydrochinon ist die Bildung dreier Säuren möglich:



I.



II.



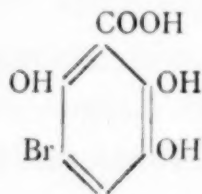
III.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu erhalten, welche Konstitution der bei der Einwirkung von Kaliumbicarbonat auf die wässrige Lösung des Oxyhydrochinons entstehenden Säure zukommt, habe ich die Säure mit Methylalkohol und Salzsäure in den Methylester überzuführen versucht. Da dabei nur ein verschwindend kleiner Anteil der Säure verestert wurde, muß an sterische Behinderung gedacht werden, die am besten durch die Formel III erklärt würde. Daß die Nachbarschaft von Hydroxylgruppen die Veresterungsfähigkeit durch Alkohol und Salzsäure auch bei den Trioxybenzoesäuren nicht aufhebt, sobald eine Orthostellung zur Carboxylgruppe unbesetzt bleibt, beweist die Brompyrogallolcarbonsäure, wo auf einer Seite sogar drei Hydroxyle auf die Carboxylgruppe folgen.



Auch bei der Oxyhydrochinoncarbonsäure gelang nur die Einführung eines Bromatoms, überschüssiges Brom erzeugt unter Abspaltung von Kohlendioxyd ein bisher unbekanntes Dibromoxyhydrochinon.

Was die Konstitution der Bromoxyhydrochinoncarbonsäure anbelangt, so ist unter der Voraussetzung, daß für die Oxyhydrochinoncarbonsäure die früher angenommene Formel III gilt, und der Bevorzugung der Metastellung zum Carboxyl durch das eintretende Brom die Formel



die wahrscheinlichste.

Auch die Bromoxyhydrochinoncarbonsäure kann durch Alkohol und Salzsäure nicht esterifiziert werden. Um die Beständigkeit der bromierten Säuren sowohl untereinander als auch mit der Muttersubstanz vergleichen zu können, wurde die Kohlendioxydabspaltung beim Kochen mit Wasser quantitativ festgestellt; die Resultate dieser Versuche zeigt folgende Tabelle:

	Name der Säure							
	Gallussäure	Monobromgallussäure	Dibromgallussäure	Phloroglucin-carbon-säure	Pyrogallolcarbonsäure	Brompyrogallol-carbonsäure	Oxyhydrochinon-carbonsäure	Bromoxyhydrochinon-carbonsäure
Prozente der Säure, <sup>1</sup> die bei halbstündigem Kochen mit Wasser unter CO <sub>2</sub> -Verlust zersetzt werden	1·72	18·80	30·42	<sup>2</sup> 98	18·60	37·63	38·10	67·20

<sup>1</sup> Auf wasserfreie Säure bezogen.

<sup>2</sup> Eigener Versuch; Albrecht und Will, Ber. d. d. chem. Ges., 17, 2103, fanden etwas weniger.

Wenn diese Zahlen auch nicht absolut genau<sup>1</sup> sind, da die Dauer des Kochens, Verdünnung und andere Umstände gewiß auch von Einfluß sind, so geben sie doch ein Bild vom Grade der Beständigkeit der Säuren bei höherer Temperatur und lassen es auch begreiflich erscheinen, warum die Pyrogallol- und die Oxyhydrochinoncarbonsäure der Einführung eines zweiten Bromatoms solche Schwierigkeiten bereiten, daß sie bisher überhaupt nicht gelang. Wenn man von der Gallussäure, die in dieser Hinsicht eine Ausnahmstellung einnimmt, absieht, kann man sagen, daß die Einführung eines Bromatoms die Zersetzlichkeit der Säure auf rund das Doppelte steigert.

## B. Spezieller Teil.

### 1. Einwirkung von Brom auf Phloroglucincarbon-säure.

4.2 g Phloroglucincarbon-säure<sup>2</sup> wurden unter Schütteln in 150 cm<sup>3</sup> kaltem Eisessig gelöst und hierzu eine Lösung von 2.3 g Brom in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gesetzt. Das Brom wurde sehr rasch aufgenommen und hierauf die farblose Lösung in der Kälte verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde kalt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt und die so erhaltenen Lösungen einzeln untersucht. Sie enthielten alle außer Phloroglucin, das an seinen Reaktionen, am Schmelzpunkt und am Krystallwassergehalt (gef. 22.93%) erkannt wurde, etwas Phloroglucincarbon-säure und wechselnde Mengen einer gegen 170° schmelzenden Substanz, die allerdings anfangs nur ziemlich unrein erhalten wurde. Behufs Reinigung wurde nun mit Wasser gekocht, worauf sich die neue Substanz leicht von dem nun allein anhaftenden leichter löslichen Phloroglucin trennen ließ.

<sup>1</sup> Wie durch Versuche festgestellt wurde, sind bei Einhaltung der angegebenen Versuchsanordnung die Abweichungen in den einzelnen Resultaten nur sehr gering.

<sup>2</sup> Die von Schuchardt in Görlitz bezogene Säure wurde durch quantitative Bestimmung der beim Kochen mit Wasser abgespaltenen Kohlensäure auf ihre Reinheit geprüft.

Sie ließ sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 171 bis 172° gewinnen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0·2263 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0·0583 g H<sub>2</sub>O ab.  
 II. 0·2176 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·2892 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5 1/2 H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O .....	25·76	—	25·86	—
Br .....	—	56·56	—	56·34

Die Verbindung hat demnach die Zusammensetzung eines Dibromphloroglucins.

Das Dibromphloroglucin bildet farblose glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind. Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton lösen schon in der Kälte reichliche Mengen, während Benzol erst in der Hitze merkliche Mengen aufnimmt.

In Sodalösung löst es sich mit orangegelber Farbe, ebenso in Ammoniak. Beim Kochen mit Kalilauge tritt anfangs blauviolette bis dunkle Färbung ein, die nach einiger Zeit wieder heller (rotgelb) wird. Wird nun mit Salpetersäure angesäuert und Silbernitrat zugesetzt, so fällt Bromsilber aus.

Um den Grad der Bromabspaltung durch Kalilauge festzustellen, wurde noch folgender quantitative Versuch ausgeführt.

0·3260 g Dibromphloroglucin wurden mit 50 cm<sup>3</sup> einprozentiger Natronlauge eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf auf 250 cm<sup>3</sup> mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt.

Es wurden 0·3939 g AgBr erhalten, entsprechend 51·42% Brom. Demnach war die Bromabspaltung schon durch so stark verdünnte Lauge nahezu vollständig verlaufen.

Triacetyldibromphloroglucin. Eine kleine Menge Dibromphloroglucin wurde mit überschüssigem Essigsäure-



anhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und die krystallinische Ausscheidung aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält so die Triacetylverbindung in Form farbloser Krystallnadeln, die bei 128 bis 129° schmelzen.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Brombestimmung folgendes Resultat:

0.2197 g gaben 0.2035 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}Br_2O_6$
Br.....	39.42	39.02

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem ziemlich leicht löslich.

Um zu entscheiden, ob das Dibromphloroglucin unmittelbar bei der Bromierung der Phloroglucincarbonsäure entstanden oder ob etwa zunächst gebildete Dibromphloroglucincarbonsäure im Laufe der weiteren Verarbeitung Kohlendioxyd verloren habe, was bei der leichten Zersetzlichkeit der Phloroglucincarbonsäure als sehr wahrscheinlich erscheinen könnte, wurden folgende Versuche gemacht.

Zunächst wurde in einer gewogenen Menge der als Ausgangsmaterial dienenden Phloroglucincarbonsäure der Kohlendioxydverlust beim Kochen mit einer bestimmten Menge Wasser festgestellt; er wurde annähernd gleich dem theoretischen Werte gefunden. (Gef. 25.35%  $CO_2$ , ber. 25.88%).<sup>1</sup>

Nun wurde eine gewogene Menge dieser Säure in vorhin beschriebener Weise bromiert, die Lösung des Reaktionsproduktes verdunstet, der Rückstand mit der gleichen Menge Wasser wie vorhin gekocht und das entweichende Kohlendioxyd nach entsprechender Trocknung in einem gewogenen Natronkalkrohr aufgefangen.

5.83 g des genannten Rückstandes gaben hierbei 0.7994 g  $CO_2$ , entsprechend 13.71%, ab. Diese Menge Kohlendioxyd

<sup>1</sup> Auf wasserfreie Säure bezogen.

entspricht 2·94 g krystallisierten (wasserhaltigen) Phloroglucins und so viel mußte aus dem Bromierungsprodukt sich durch Umkrystallisieren, beziehungsweise Trennung von Dibromphloroglucin gewinnen lassen, wenn der Kohlendioxydverlust lediglich auf Rechnung unveränderter Phloroglucincarbonsäure zu setzen ist.

Durch sorgfältiges Umkrystallisieren ließen sich nun 2·65 g krystallisiertes Phloroglucin oder 90% der aus dem Kohlendioxydverlust berechneten Menge gewinnen. Da das Umkrystallisieren nicht ohne Verluste möglich ist, kann diese Übereinstimmung als durchaus befriedigend bezeichnet werden, so daß also die Phloroglucincarbonsäure schon beim Bromierungsprozeß selbst das Kohlendioxyd abgibt, obschon fühlbare Erwärmung nicht eingetreten war.

Wird die Bromierung der Phloroglucincarbonsäure in ätherischer Lösung vorgenommen, so verläuft sie weniger glatt, da hierbei stets auch Tribromphloroglucin erhalten wurde. Bei Eisessig läßt sich die Entstehung dieser Verbindung vielleicht vermeiden.

Da bei der Bromierung des Phloroglucins selbst, bisher nur Tribromphloroglucin erhalten worden war, wurde versucht, unter Anwendung der analogen Methode wie bei der Phloroglucincarbonsäure das Dibromphloroglucin herzustellen, was auch tatsächlich gelang.

## 2. Versuche mit Pyrogallolcarbonsäure.

### Verhalten der wässerigen Lösung der Pyrogallolcarbonsäure bei Siedehitze.

0·7834 g bei 100° getrocknete Pyrogallolcarbonsäure wurden mit 50 *cm*<sup>3</sup> Wasser eine halbe Stunde im Luftstrom gekocht und das aus dem Kochkolben austretende Gas nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch eine gewogene Natronkalkröhre geleitet; es ergab sich eine Gewichtszunahme der letzteren um 0·0370 g, entsprechend einem Kohlendioxydverlust der Säure von 4·72%.

Bei vollständigem Zerfall hätten  $25.88\%$  Kohlendioxyd entstehen müssen, so daß unter den genannten Bedingungen  $18.6\%$  der Säure zersetzt worden waren.

Aus der gekochten Lösung ließen sich in der Tat noch größere Mengen unzersetzter Säure zurückgewinnen.

### Einwirkung von Brom auf die Pyrogallolcarbonsäure.

Die Pyrogallolcarbonsäure wurde in der zehnfachen Menge Eisessig unter Erwärmen gelöst und in der (etwas erkalteten) Lösung die für 2 Bromatome auf 1 Molekül Säure berechnete Menge Brom (in etwas Eisessig gelöst) gesetzt.

Der nach dem Verdunsten des Eisessigs bleibende Rückstand wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und hierauf warmes Wasser zugesetzt; nach längerem Stehen trat die Abscheidung fast farbloser (manchmal etwas gelblicher) Nadeln ein, die nach nochmaligem Umkrystallisieren analysenrein waren. Wie die meisten in dieser Mitteilung beschriebenen Verbindungen zeigte die Substanz keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern es trat nach vorhergehendem Sintern stürmische Zersetzung unter Gasentwicklung ein; bei nicht zu langsamem Erhitzen lag in vorliegendem Falle dieser Punkt bei  $230^\circ$ .

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I.  $0.3142\text{ g}$  lufttrockene Substanz verloren bei  $100^\circ$   $0.022\text{ g H}_2\text{O}$ .
- II.  $0.2824\text{ g}$  bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz gaben  $0.2145\text{ g AgBr}$ .
- III.  $0.2097\text{ g}$  bei  $110^\circ$  getrocknete Substanz gaben  $0.0408\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0.2593\text{ g CO}_2$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_5$
C .....	—	—	2.16	—	2.00
H .....	—	—	33.72	—	33.73
Br .....	—	32.32	—	—	32.13
H <sub>2</sub> O .....	7.00	—	—	6.74	—

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung einer Monobromtrioxybenzoesäure.



Die Brompyrogallolcarbonsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, Alkohol, Äther und Aceton lösen sie schon in der Kälte sehr leicht, Eisessig in der Kälte ziemlich schwer, Benzol auch bei höherer Temperatur nur wenig. Kalilauge löst die Verbindung mit brauner Farbe, überschüssiges Barytwasser gibt eine blaue Flüssigkeit, ebenso wird auch die alkoholische Lösung der Säure durch Natriumäthylat blau gefällt. Silbernitrat gibt mit der Lösung der Säure (in sehr stark verdünntem Ammoniak) einen dunklen Niederschlag.

#### Bariumsalz der Brompyrogallolcarbonsäure.

1 g Säure wurde mit reinem Bariumcarbonat gekocht, die (dunkle) Lösung filtriert und erkalten gelassen. Es schieden sich oberflächlich etwas dunkel gefärbte Krystallblätter aus, die bei der Analyse folgende Werte lieferten:

- I. 0.1554 g lufttrockene Substanz gaben bei 115° 0.0231 g H<sub>2</sub>O ab.
- II. 0.1323 g bei 115° getrocknete Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.0495 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> Ba+6 H <sub>2</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> Ba
H <sub>2</sub> O .....	14.87	—	14.57	—
Ba .....	—	22.02	—	21.69

#### Methylester der Brompyrogallolcarbonsäure.

2 g Brompyrogallolcarbonsäure wurden mit 40 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol und 2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure durch 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der Alkohol hierauf teilweise verdunsten gelassen und die dabei entstehende Ausscheidung abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Beim Schütteln mit Sodalösung ging ein Teil in Lösung, doch ergab die spätere Untersuchung und Analyse,<sup>1</sup> daß auch der in Soda

<sup>1</sup> Gef.: H<sub>2</sub>O 6.89%; Br 30.94%.

gelöste Anteil größtenteils aus dem Methylester bestand. Der ungelöst gebliebene Rückstand wurde zuerst aus heißem Wasser, dann aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert und so in Form farbloser Nadeln erhalten, die bei  $135^{\circ}$  schmelzen.

Die Analyse gab folgende Werte:

- I.  $0.1089\text{ g}$  lufttrockene Substanz gaben bei  $100^{\circ}$   $0.0079\text{ g H}_2\text{O}$ .  
 II.  $0.1010\text{ g}$  bei  $100^{\circ}$  getrocknete Substanz gaben  $0.0733\text{ g AgBr}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_5$	$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_5 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	7.25	—	—	6.40
Br. . . . .	—	30.88	30.42	—

Der Methylester ist in Alkohol und Äther schon in der Kälte leicht löslich, Wasser löst selbst bei Siedehitze nur geringe Mengen, Sodalösung färbt sich beim Schütteln mit dem Ester unter teilweiser Lösung desselben gelb. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung grün.

#### Verhalten der wässrigen Lösung der Brompyrogallolcarbonsäure bei Siedehitze.

$0.5350\text{ g}$  bei  $105^{\circ}$  getrocknete Säure wurden mit  $50\text{ cm}^3$  Wasser eine halbe Stunde gekocht und das entweichende Kohlendioxyd nach dem Trocknen in einem gewogenen Natronkalkrohr aufgefangen. Die Gewichtszunahme des letzteren betrug  $0.0356\text{ g}$ , entsprechend  $6.65\%$   $\text{CO}_2$ . Vollständige Abspaltung des Kohlendioxydes hätte  $17.67\%$  ergeben müssen, so daß unter diesen Bedingungen  $37.63\%$  der Säure zersetzt worden waren.

#### Einwirkung von Natriumhydroxydlösung auf die Brompyrogallolcarbonsäure.

$0.4440\text{ g}$  bei  $100^{\circ}$  getrocknete Verbindung wurden mit  $50\text{ cm}^3$  einprozentiger Natronlauge eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf auf  $250\text{ cm}^3$  mit Wasser verdünnt,

mit Salpetersäure angesäuert und Silbernitratlösung zugefügt; es schied sich Bromsilber ab, dessen Menge bestimmt wurde, und zwar wurden 0.1266 g AgBr gefunden.

Diese Menge entspricht 12.13% Br, so daß beiläufig ein Drittel des Broms abgespalten worden war.

Längeres Erhitzen oder Verwendung stärkerer Lauge sind nicht tunlich, da sonst das Bromsilber so sehr durch Zersetzungsprodukte verunreinigt wird, daß dessen quantitative Bestimmung nicht durchführbar ist.

### Einwirkung von Brom auf Brompyrogallolcarbonsäure.

5 g Brompyrogallolcarbonsäure wurden in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig kalt gelöst und hierauf eine Lösung von 2 cm<sup>3</sup> Brom in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig zugesetzt. Die nach dem Verdunsten des Eisessigs zurückbleibenden Krusten<sup>1</sup> wurden mit schwacher Sodalösung und dann mit Wasser abgespült und schließlich aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Es wurden so bräunliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die einen unscharfen Schmelzpunkt aufwiesen, erhalten. Auch mehrmaliges Umkrystallisieren änderte hieran nichts, stets begann bei 160° Sinterung, worauf gegen 173° stürmische Zersetzung erfolgte.

Bei der Analyse<sup>2</sup> wurden folgende Werte gefunden:

- I. 0.3915 g lufttrockene Substanz gaben bei 105° 0.0231 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.3684 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0.4928 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O .....	5.90	—	5.96	—
Br .....	—	56.93	—	56.34

Es war demnach bei der Bromierung die Carboxylgruppe abgespalten und Dibrompyrogallol gebildet worden. Das

<sup>1</sup> Die Mutterlauge hinterließ beim Stehen über Kalk im Vakuum bloß Schmier.

<sup>2</sup> Verschiedene Fraktionen lieferten gleiche Analysenwerte.



Dibrompyrogallol ist in Alkohol, Äther und Eisessig schon in der Kälte leicht, in Wasser nur in der Hitze in großer Menge löslich.

Anmerkung. Wird eine noch größere Menge Brom zur Lösung der Brompyrogallolcarbonsäure in Eisessig gesetzt, so kann auch die Bildung des Tribrompyrogallols beobachtet werden, doch bereitet dessen Reingewinnung aus dem Reaktionsprodukt erhebliche Schwierigkeiten.

Am besten führt vorsichtiges Waschen des vom Eisessig und Bromwasserstoff größtenteils durch Stehen über Kalk befreiten Reaktionsproduktes mit verdünnter Sodalösung zum Ziele, worauf noch mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert werden muß.

Man erhält auf diese Weise Blättchen, die sich zwischen 180 und 186° zersetzen und eine gelblichbraune Farbe besitzen; in Wasser sind sie in der Kälte schwer löslich, Alkohol löst sie ungemein leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.3150 g lufttrockene Substanz gaben bei 105° getrocknet 0.0161 g H<sub>2</sub>O ab.
- II. 0.2989 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0.4653 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O .....	5.11	—	4.73	—
Br .....	—	66.24	—	66.29

Direkte Darstellung des Di- und Tribrompyrogallols aus der Pyrogallolcarbonsäure durch Zusatz größerer Brommengen empfiehlt sich nicht, da die großen Mengen des hierbei gebildeten Bromwasserstoffes die Reingewinnung der Reaktionsprodukte sehr erschweren.

### 3. Versuche mit Oxyhydrochinoncarbonsäure.

Die Oxyhydrochinoncarbonsäure wurde durch Kochen von je 10 g Oxyhydrochinon mit 40 g Kaliumbicarbonat und 70 cm<sup>3</sup> Wasser hergestellt, da ich mich überzeugte, daß die Ausbeute hierbei, wenn man das Kochen nur kurze Zeit andauern läßt, nicht viel schlechter ist als bei dem etwas umständlicheren Verfahren von J. Thiele und K. Jäger. Die Säure besaß die von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften, nur fand ich den Schmelzpunkt (beziehungsweise Zersetzungspunkt) etwas höher (218 bis 220° bei raschem Erhitzen, während Thiele und Jäger 217 bis 218° fanden; der Schmelzpunkt scheint übrigens auch von der Art des Erhitzens abhängig zu sein, da unter Umständen noch höhere Schmelzpunkte beobachtet werden konnten). Zu den von J. Thiele und K. Jäger gefundenen Eigenschaften der Säure möchte ich noch hinzufügen, daß sie mit Ammoniak eine anfangs grüne, später rötliche Lösung gibt und daß überschüssiges Barytwasser einen blauen Niederschlag liefert. Salpetersäure erzeugt in stürmischer Reaktion Oxalsäure.

J. Thiele und K. Jäger haben von Derivaten bloß das Triacetat hergestellt; ich habe nun noch wenigstens ein Salz, das Bariumsalz, gewonnen sowie die für die Konstitutionsfrage wichtige Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure versucht.

#### Bariumsalz der Oxyhydrochinoncarbonsäure.

Eine kleine Menge Oxyhydrochinoncarbonsäure wurde in der berechneten Menge titrierten Barytwassers gelöst und die Lösung ins Vakuum gestellt. Es schieden sich schwach bräunlich gefärbte Krystalle aus, die folgende Zusammensetzung hatten:

- I. 0·2115 g lufttrockene Substanz gaben bei 120° 0·0112 g H<sub>2</sub>O ab.  
 II. 0·2003 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·0992 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>10</sub> Ba+H <sub>2</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>10</sub> Ba
H <sub>2</sub> O .....	5·30	—	5·37	—
Ba .....	—	29·16	—	28·90

Um die Veresterung der Säure durchzuführen, wurde in gewöhnlicher Weise die methylalkoholische Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt oder bei einem zweiten Versuche die methylalkoholische Lösung mit etwas konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. In beiden Fällen hinterblieb nach dem Verdunsten des Alkohols eine in Wasser unlösliche, in Natriumcarbonat aber lösliche Substanz, die sich nach dem Umkrystallisieren als unveränderte Oxyhydrochinoncarbonsäure erwies. Um nun aber zu entscheiden, ob nicht doch wenigstens ein Teil der Säure in Ester umgewandelt worden sei, wurde das Rohprodukt nach gründlichem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei  $100^{\circ}$  im Zeisel'schen Methoxylbestimmungsapparat geprüft. Hierbei wurde folgendes Resultat erhalten:

0.3081 g Substanz gaben 0.025 g AgJ, entsprechend 1.1%  $\text{CH}_3\text{O}$ .

Da der reine Ester 18.24%  $\text{CHO}_3$  enthält, ist demnach nur ein sehr geringer Bruchteil der Säure in Ester verwandelt worden.

#### Verhalten der wässerigen Lösung der Oxyhydrochinoncarbonsäure bei Siedehitze.

0.6743 g bei  $105^{\circ}$  getrocknete Säure wurden mit 50  $\text{cm}^3$  Wasser eine halbe Stunde gekocht und die entweichende Kohlensäure nach dem Trocknen in einem gewogenen Natronkalkrohr aufgefangen. Die Gewichtszunahme des letzteren betrug 0.0665 g, entsprechend 9.86%  $\text{CO}_2$ . Da bei vollständiger Zersetzung der Säure 25.88% Säure hätten gefunden werden müssen, waren 38.10% der Säure zersetzt worden.

Aus der gelben Lösung konnte nach dem Erkalten ein Teil der Säure unverändert zurückgewonnen werden.

#### Einwirkung von Brom auf die Oxyhydrochinoncarbonsäure.

2 g Säure wurden in 50  $\text{cm}^3$  Eisessig warm gelöst und nach dem Erkalten 1 g Brom (in 20  $\text{cm}^3$  Eisessig gelöst) zugeetzt. Nach dem Verdunsten des Eisessigs wurde der Rückstand in kaltem Alkohol gelöst und eine größere Menge



warmen Wassers zugesetzt. Nach längerem Stehen fielen federartig gruppierte Nadeln aus, die nochmals auf gleiche Weise unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert wurden. Die Substanz schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei  $199^{\circ}$  unter stürmischer Zersetzung.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- I.  $0.2869\text{ g}$  lufttrockene Substanz gaben bei  $105^{\circ}$   $0.0379\text{ g H}_2\text{O}$ .  
 II.  $0.2848\text{ g}$  bei  $105^{\circ}$  getrocknete Substanz gaben  $0.2130\text{ g AgBr}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_5$
$\text{H}_2\text{O}$ .....	13.21	—	12.63	—
Br.....	—	31.83	—	32.13

Es war demnach eine Monobromoxyhydrochinoncarbonsäure gebildet worden.

Die Bromoxyhydrochinoncarbonsäure ist in bezug auf Löslichkeit der Oxyhydrochinoncarbonsäure ganz analog.

Kalilauge löst die Verbindung mit braunroter Farbe, Barytwasser gibt einen blauen Niederschlag. Durch Salpetersäure tritt Oxydation zu Oxalsäure ein.

Durch Methylalkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure nach der Methode von E. Fischer und Speyer ist die Säure nicht esterifizierbar. Selbst nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler konnte aus dem Reaktionsgemisch nur unveränderte Säure zurückgewonnen werden, wie sich aus dem Schmelzpunkt wie auch aus dem Umstande, daß Jodwasserstoff im Zeisel'schen Apparat keine Spur Jodmethyl abspaltete, mit Sicherheit ergab.

#### Bariumsalz der Bromoxyhydrochinoncarbonsäure.

Die Darstellung geschah analog wie früher aus berechneten Mengen der Säure und Barytwasser. Beim Eindunsten schieden sich bald große, fast farblose Krystalle aus, die, wie folgende Analyse zeigt, aus dem reinen Bariumsalz bestanden.

- I. 0·3307 g lufttrockene Substanz gaben bei 110° 0·0606 g H<sub>2</sub>O ab.  
 II. 0·2701 g bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·1001 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> BaBr <sub>2</sub> O <sub>10</sub> +8 H <sub>2</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> BaBr <sub>2</sub> O <sub>10</sub>
H <sub>2</sub> O .....	18·32	—	18·52	—
Ba .....	—	21·82	—	21·69

#### Verhalten der wässrigen Lösung der Säure bei Siedehitze.

0·5205 g bei 105° getrocknete Säure wurden mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser eine halbe Stunde gekocht und das abgespaltene Kohlendioxyd in einer gewogenen Natronkalkröhre aufgefangen. Es wurden dabei 0·0619 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 11·89% CO<sub>2</sub>, gefunden.

Da der vollständigen Zersetzung 17·67% CO<sub>2</sub> entsprechen, waren demnach 67·29% der Säure beim Kochen mit Wasser zersetzt worden. Dieser hochgradigen Zersetzung entsprechend hatte auch die Flüssigkeit eine tiefdunkle Farbe angenommen.

Ein Versuch, den Grad der Bromabspaltung durch verdünnte wässrige (1%) Natronlauge festzustellen, scheiterte daran, daß auf Zusatz von Silbernitrat zur (stark salpetersauren!) Lösung eine derartige Zersetzung eintrat, daß an eine quantitative Bestimmung des Bromsilbers nicht gedacht werden konnte.

#### Einwirkung von Brom auf die Bromoxyhydrochinoncarbonsäure.

2 g Bromoxyhydrochinoncarbonsäure wurden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit einer eisessigsäuren Lösung von etwas mehr als der für die Substitution durch 1 weiteres Bromatom berechneten Menge Brom versetzt und die Lösung hierauf über gebranntem Kalk im Vakuum verdunsten gelassen. Es schieden sich große prismatische Krystalle aus, die in einem zähen dunklen Sirup eingebettet waren. Um jede Zersetzung durch

Erhitzen hintanzuhalten, wurden die Krystalle zuerst mit etwas Eisessig vom Sirup getrennt und dann mit etwas Wasser gewaschen, wodurch sie fast farblos erhalten werden konnten.

Eine Analyse der Substanz führte zu folgenden Werten:

0.1749 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.2363 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4O_3Br_2$
Br.....	57.50	56.34

Es war demnach ein Dibromoxyhydrochinon erhalten worden. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung sind ganz analog denen der übrigen Dibromtrioxybenzole.

#### 4. Verhalten der wässerigen Lösung von Gallussäure und ihrer Bromsubstitutionsprodukte bei Siedehitze.

a) Gallussäure. 1.071 g bei 100° getrocknete Gallussäure gaben bei halbstündigem Kochen mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser 0.0043 g Kohlendioxyd ab, entsprechend 0.44%. Da die theoretische Menge des Kohlendioxyds, die aus Gallussäure abgespalten werden kann, 25.88% beträgt, waren demnach 1.70% der Säure durch das Kochen mit Wasser zersetzt worden.

b) Monobromgallussäure. 0.8190 g wasserfreie Monobromgallussäure gaben beim Kochen mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser in einer halben Stunde 0.0272 g Kohlendioxyd, entsprechend 3.32%, ab. Die Gesamtmenge von Kohlendioxyd, die abgespalten werden kann, beträgt 17.67%, so daß 18.80% der Säure beim Kochen zersetzt worden war.

c) Dibromgallussäure. Die Dibromgallussäure wurde bei 100° getrocknet verwendet, wobei noch 1 Molekül Wasser festgehalten wird, wovon ich mich durch die Analyse über-



zeugen konnte, so daß die früheren Angaben anderer Chemiker bestätigt erscheinen.

1·0087 g dieser Säure gaben bei einhalbstündigem Kochen mit 40  $cm^3$  Wasser 0·0390 g Kohlendioxyd ab, d. i. auf wasserfreie Säure berechnet 4·08%. Die theoretisch berechnete Menge ergibt sich zu 13·41%, so daß also 30·42% der Dibromgallussäure unter Kohlendioxydabgabe zersetzt worden waren.

---

Die Untersuchung wird (zunächst bei den Dioxybenzoesäuren) fortgesetzt.

---

The first of these was the discovery of gold in California in 1848. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The second was the discovery of oil in Texas in 1859. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The third was the discovery of silver in Nevada in 1859. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly.

The fourth was the discovery of copper in Arizona in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The fifth was the discovery of gold in Colorado in 1859. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly.

The sixth was the discovery of silver in Idaho in 1860. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The seventh was the discovery of gold in Montana in 1865. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The eighth was the discovery of silver in Utah in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly.

The ninth was the discovery of gold in Wyoming in 1869. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The tenth was the discovery of silver in New Mexico in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly.

The eleventh was the discovery of gold in Arizona in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The twelfth was the discovery of silver in Nevada in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The thirteenth was the discovery of gold in Colorado in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly.

The fourteenth was the discovery of silver in Idaho in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The fifteenth was the discovery of gold in Montana in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The sixteenth was the discovery of silver in Utah in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly.

The seventeenth was the discovery of gold in Wyoming in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly. The eighteenth was the discovery of silver in New Mexico in 1863. This led to a great influx of people to the state, and the population grew rapidly.

## Über die Umlagerung von Chinin durch Schwefelsäure

von

Dr. Bruno Böttcher und Stefanie Horowitz.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Im folgenden teilen wir das vorläufige Ergebnis einer Untersuchung über die Umlagerung des Chinins durch Schwefelsäure mit. Diese Arbeit ist ein Teil der umfangreichen Untersuchungen, die der verstorbene Hofrat Zdenko Hans Skraup und seine Mitarbeiter<sup>1</sup> über Umlagerungen in der Chinaalkaloidreihe ausgeführt haben. Während die Zahl der Isomeren des Cinchonins, die bereits als chemische Individuen sichergestellt sind, eine bedeutende ist (9), sind die bis jetzt bekannten Isomeren des Chinins nicht so zahlreich. Wir erwähnen hier nur das Pseudochinin und das Isochinin, ersteres von Skraup,<sup>1</sup> letzteres von Lippmann und Fleißner<sup>2</sup> gefunden.

Das Pseudochinin wurde aus dem Jodhydrat des Chinins  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$  beim Kochen mit alkoholischem Kali neben einer zweiten Base, dem Nichin erhalten. Die Trennung dieser beiden Basen geschah durch fraktionierte Krystallisation der Oxalate. Nichin gibt ein schwerlösliches, Pseudochinin ein leichter lösliches Oxalat. Pseudochinin zeigte den Schmelzpunkt 190 bis 191° und eine Drehung  $[\alpha]_D = -164.44^\circ$ . Das

<sup>1</sup> Zd. H. Skraup und Schubert, Monatshefte für Chemie, 12, 431 (1891). — Zd. H. Skraup, Monatshefte für Chemie, 12, 688 (1891); 14, 428 (1893). — M. Pfannl, Monatshefte für Chemie, 32, 103 (1911). — F. Paneth, Monatshefte für Chemie, 32, 116 (1911).

<sup>2</sup> Lippmann und Fleißner, Monatshefte für Chemie, 14, 327 (1891).



Isochinin von Lippmann und Fleißner ist ebenfalls aus dem Jodhydrat des Chinins durch Kochen mit alkoholischem Kali gewonnen worden, zeigte aber wesentlich andere Eigenschaften als die Skraup'sche Base: Schmelzpunkt 185 bis 186° (unkorr.), Drehungsvermögen  $[\alpha]_D -186.8^\circ$ .

Nach Skraup<sup>1</sup> ist das Isochinin Lippmann's ein Gemenge verschiedener Basen, das unter anderem auch Pseudochinin enthält, eine Behauptung, welcher Lippmann und Fleißner<sup>2</sup> auf Grund neuer Versuche entgegengetreten sind.

Wir beschreiben im folgenden die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf Chinin und die wesentlichsten der vorläufig bekannten Eigenschaften der dabei entstehenden Basen.

#### I. Chinin und Schwefelsäure vom spez. Gewicht: 1.61.

Chininbisulfat (150 g) wurde mit der sechsfachen Menge Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.61) drei Stunden auf 100° erhitzt. Die abgekühlte, verdünnte schwefelsaure Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, die ausfallenden Basen in Äther aufgenommen und der Äther mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein kristallisierter Rückstand (23.66 g). Dieser Rückstand bestand aus zwei verschiedenen Basen, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze leicht trennen ließen. Die eine Base gibt ein leicht lösliches Oxalat und ein schwer lösliches Tartrat; diese Base ist in Folgendem als Base *A* bezeichnet. Die andere ist durch ein schwerlösliches Oxalat und ein leichtlösliches Tartrat ausgezeichnet; diese Base bezeichnen wir im folgenden als Base *B*.

Durch diese angeführten Eigenschaften ist eine nahezu quantitative Trennung der beiden Basen ermöglicht. Wir schieden aus dem Gemisch der Basen *A* und *B* zuerst die Base *A* als Tartrat ab. Das leichtlösliche Tartrat der Base *B* bleibt beim Einengen der Flüssigkeit als Öl zurück. Das Öl wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak die Base *B* gefällt und diese in das

<sup>1</sup> Zd. H. Skraup, Monatshefte für Chemie, 14 428 (1893).

<sup>2</sup> Lippmann und Fleißner, Monatshefte für Chemie, 14, 553 (1893).

schwerlösliche Oxalat übergeführt. Das ursprüngliche Basengemisch besteht aus nahezu gleichen Teilen von *A* und *B*.

Aus den durch fortgesetztes Umkrystallisieren rein weiß erhaltenen Salzen wurden durch Ammoniak die Basen in Freiheit gesetzt. Beide Basen fielen amorph aus.

Die Base *A* wurde in einem Benzol-Petroläthergemisch (2 Teile Benzol, 1 Teil Petroläther) gelöst. Beim langsamen Verdunsten der Lösung scheidet sich die Base in langen rechtwinkligen durchsichtigen Tafeln ab.

Durch fortgesetztes Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt  $193.5^{\circ}$  (korr.) erreicht, der sich auch nach dreimaligem weiteren Umkrystallisieren nicht änderte. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther. Aus Alkohol krystallisiert sie in kleinen Nadeln. Sie gibt in alkoholischer Lösung mit Chlorwasser und Ammoniak intensiv die Thalleiochininreaktion. Die Reaktion mit Chlorwasser und Blutlaugensalz ist negativ.

Die schwefelsaure Lösung fluoresziert stark blau; das neutrale Sulfat ist in Wasser verhältnismäßig leicht löslich. Von der im Vakuum bei  $110^{\circ}$  getrockneten Base wurde das Drehungsvermögen bestimmt.

0.9248 g gelöst in  $100\text{ cm}^3$  Alkohol (spez. Gewicht 0.800)  
 $l = 2\text{ dm}$ ,  $\alpha = -4.4^{\circ}$ .

$$[\alpha]_D = -237.89^{\circ}.$$

Das neutrale Sulfat bei  $110^{\circ}$  im Vakuum getrocknet, ergab folgendes Drehungsvermögen:

0.9702 g gelöst in  $100\text{ cm}^3$  Alkohol (spez. Gewicht 0.757)  
 $l = 2\text{ dm}$ ,  $\alpha = -4.55^{\circ}$ .

$$[\alpha]_D = -234.5^{\circ}.$$

Das neutrale Sulfat krystallisiert aus Wasser in kleinen in Büscheln angeordneten Nadeln.

Die Base *B* wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; sie fällt in kleinen weißen Nadeln aus. Durch fortgesetztes Umkrystallisieren erhielten wir den konstanten Schmelzpunkt  $189^{\circ}$  (korr.). Die Base ist in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich; sie gibt wie die Base *A* die Thalleiochinin-

reaktion. Dagegen ist die Reaktion mit Chlorwasser und Blutlaugensalz negativ.

Die schwefelsaure Lösung fluoresziert blau. Das Drehungsvermögen ergab:

0.9014 g Base getrocknet bei 110° im Vakuum, gelöst in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol (spez. Gewicht 0.800) ergaben:  $\alpha = -3.275$ .

$$[\alpha]_D = -181.670.$$

Der Schmelzpunkt und das Drehungsvermögen stimmen annähernd mit dem Isochinin Lippmann's überein, der als Schmelzpunkt 186° (unkorr.) fand und das Drehungsvermögen der Base als  $[\alpha]_D = -168.8^\circ$  bestimmte.

Der Mischschmelzpunkt der Basen A und B ergab: 181.5° (korr.).

## II. Umlagerung durch Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.841.

Genau nach der unter I. angegebenen Vorschrift ergab diese Umlagerung dieselben Resultate mit wesentlich schlechteren Ausbeuten. (Aus 150 g Chininbisulfat wurden 11.0 g Basengemisch erhalten.)

Ebenso ungünstig in bezug auf Ausbeute verlief ein Versuch unter den gleichen Umständen, bei dem Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.51 verwendet wurde.

Soweit die Arbeit über die Umlagerung des Chinins durch Schwefelsäure bisher gediehen ist, läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, daß die Base B identisch mit dem von Lippmann und Fleißner beschriebenen Isochinin ist. Wir können daher nach den bisherigen Ergebnissen die Ansicht Skraup's, daß die Base Lippmann's ein Gemenge von Pseudochinin mit anderen Basen sei, nicht teilen. Dagegen konnten wir eine Base mit den von Skraup beschriebenen Eigenschaften des Pseudochinins bisher nicht auffinden, die Base A verhält sich wesentlich anders als der von Skraup beschriebene Körper. Wir hoffen in kürzester Zeit über die Eigenschaften der beiden bei der Umlagerung von Chinin durch Schwefelsäure erhaltenen Basen in ausführlicher Weise berichten zu können und bitten die Fachgenossen, uns vorläufig dieses Gebiet überlassen zu wollen.

---



## Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols

(III. Mitteilung<sup>1</sup>)

von

**Max Bamberger und Karl Krüse.**

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien und aus dem Physikalischen Kabinett der k. k. Staatsrealschule in Bozen.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1911.)

Im nachstehenden finden sich die Resultate der im Jahre 1910 ausgeführten Arbeiten über die Radioaktivität der Mineralquellen Tirols zusammengestellt.

Zur Bestimmung der Radioaktivität dienten das Engler'sche Fontaktoskop<sup>2</sup> sowie das Fontaktometer<sup>3</sup> von Machemeyer.

Die in den Tabellen angegebenen Zahlen geben den für 1 l Wasser direkt ermittelten oder, da in Fällen geringere Wassermassen benutzt wurden, den für 1 l umgerechneten Potentialabfall in Volt pro eine Stunde unter Berücksichtigung des Normalverlustes und der im Versuchswasser zurückgebliebenen Emanation an.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29 (1908), 317; 31 (1910), 221.

<sup>2</sup> Kapazität der Elektroskope Nr. 2220 und 2211: 13·9 und 13·4.

<sup>3</sup> Kapazität des Elektroskops Nr. 2733 betrug 10·8.

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $i \times 10^3$
Arzlair bei Arzl	1910	Brunnen oberhalb des Weilers . . .	9.5	Violette Schiefer	150.3	1.95
» » »	5. VIII.	Brunnen unterhalb des Weilers . . .	9.7	»	22.3	0.29
Bad Steinhof	7. »	Badequelle <sup>1</sup> . . . . .	—	Gneis, Hornblendeschiefer	252.0	2.50
» » »	29. »	» . . . . .	9.0		357.6	3.58
» » »	29. »	» . . . . .	9.0		274.0	3.52
Trenk bei Steinhof	7. »	Trinkwasserquelle . . . . .	9.0	—	816.4	10.52
Auders bei Steinhof	8. »	» . . . . .	8.5	Sericitischer Phyllit	974.2	12.53
» » »	17. »	» . . . . .	—		844.7	10.9
Audershof	8. »	» . . . . .	7.0		429.4	5.5
Ameishaufen	8. »	I. Quelle von links <sup>2</sup> . . . . .	6.5	—	324.6	4.2
» » »	8. »	II. » » » . . . . .	6.5	—	325.5	4.2
Klockerwald oberhalb Wennis	13. »	Quelle an der Lisière des Waldes . .	—	Quarzphyllit	333.3	4.3
Wennis	11. »	Brunnen bei Haus Nr. 30 . . . . .	11.7	»	275.2	3.5
Venetalpe	15. »	Trinkwasserquelle . . . . .	—	—	136.0	1.8
Astneralpe	15. »	» . . . . .	11.0	—	300.8	3.9

Brennwald bei Wenna	Pitztal	18. VIII.	Trinkwasserquelle.....	9.5	—	129.5	1.6
Wenna	»	21. »	Quelle oberhalb Gasthaus Joel....	10.0	Quarzphyllit	143.0	1.8
Schönlarch	Inneres Pitztal	22. »	Trinkwasserquelle.....	8.7	Gneis	166.2	2.1
Rietzenrieg	»	22. »	Quelle am Ende des Ortes vor dem Schacht .....	8.5	Hornblende- schiefer und Hornblende- gneis	540.0	7.0
»	»	24. »	Quelle am Ende des Ortes vor dem Schacht .....	8.5		647.5	8.4
»	»	24. »	Quelle an der Mauer in unmittelbarer Nähe der Quelle aus dem Schacht .....	8.5		234.2	3.0
»	»	24. »	Außer der Mühle I. Quelle auf der Wiese (rechtes Ufer der Pitz) ..	7.6		499.0	6.4
»	»	24. »	Außer der Mühle II. Quelle auf der Wiese (rechtes Ufer der Pitz)...	8.3		450.7	5.7
Zaunhof	»	22. »	Ergiebige Quelle außerhalb Rietzenrieg bei der Brücke (»Eule«-Quelle) .....	8.0	—	749.5	9.7
	»	24. »	Quelle bei Haus Nr. 34.....	9.0	Glimmerreicher Quarzit	58.2	0.7
Wiese	»	22. »	Trinkwasserquelle.....	7.0	Gneisgranit	73.3	0.9
St. Leonhard	»	23. »	Ergiebige Quelle beim Pfarrhaus ..	4.0	Gneis	114.0	1.4

<sup>1</sup> Die Untersuchung wurde mit dem Fontaktometer von Mache-Meyer ausgeführt.

<sup>2</sup> In einem größeren Einschnitte befinden sich mehrere Quellen.



Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
St. Leonhard	Inneres Pitztal	1910 23. VIII.	Ziehbrunnen beim Gasthaus »Liese« .....	7.0	Gneis	708.0	9.1
»	»	23. »	Trinkwasserquelle beim Gasthaus »Alte Post« .....	11.0	»	53.4	0.7
Trenkwald	»	23. »	Trinkwasserquelle am Ufer der Pitz	5.0	Gneisphyllit	145.6	1.9
Weißwald	»	23. »	Quelle unter Mauer hervorbrechend	4.0	—	399.0	5.2
Plangeroß	»	23. »	Trinkwasser vom Brunnen .....	8.2	—	286.1	3.7
Kölfes	»	24. »	Quelle am Ufer der Pitz neben der Schwefelquelle .....	6.0	Gneis	59.3	0.8
Mittelberg	»	23. »	Quelle am Wege zur Braunschweigerhütte .....	3.0	Gneisphyllit	139.2	1.8
»	»	23. »	Untere »Schucht«-Quelle <sup>1</sup> .....	9.0	»	141.7	1.8
»	»	23. »	Obere <sup>2</sup> » .....	7.2	»	103.7	1.3
»	»	23. »	III. »Schucht«-Quelle <sup>3</sup> .....	8.0	»	50.8	0.6
»	»	24. »	Quelle des Gasthauses .....	8.3	»	67.3	0.9
Jerzens	Pitztal	26. »	Brunnen bei Haus Nr. 9 .....	11.7	Gneis	205.5	2.6
»	»	26. »	Dorfbrunnen beim Gasthaus .....	11.0	»	99.0	1.2

Ober-Lainz	»	26. »	Quelle des Dorfbrunnens .....	8.3	—	350.9	4.5
Lainz	»	26. »	» » .....	7.6	—	299.0	3.8
Ried	»	26. »	Trinkwasserquelle .....	8.0	Phyllit	295.6	3.8
»	»	27. »	Goldbrunnen, stärkere Quelle ....	7.5	»	123.0	1.60
»	»	27. »	» schwächere Quelle ..	7.5	»	163.7	2.1
Prutz	Oberinntal	31. »	Sauerbrunnenquelle .....	10.5	Bündener Schiefer	182.5	2.3
Kaltenbrunn	»	31. »	Trinkwasserquelle .....	—	Gneis	0.0	0.0
Alt-Finstermünz	»	7. IX.	» .....	—	Kalk	38.3	0.5
Hoch-Finstermünz	»	8. »	» des Hotels ....	5.0	»	77.0	1.0
Reschen-Scheideck	Vintschgau	8. »	Ursprung der Etsch (1568 m) ....	—	—	28.0	0.4
Ferdinandshöhe	Stilfserjoch	9. »	Gletscherschmelzwasser .....	0.2	Ortlerkalk	32.1	0.4
Trafoi	Trafoital	10. »	» Heilige drei Brunnen« .....	4.0	»	534.6	6.9
»	»	10. »	Quellen neben den »Heiligen drei Brunnen« .....	4.5	»	487.7	6.3
Prad	Vintschgau	11. »	» Nittwasser« (Quelle 4 links) .....	—	Gneisphyllit	15.0	0.2
»	»	11. »	» (Quelle rechts) .....	—	»	153.6	2.0
Felseneck-Felzur	Villnößtal	14. »	Wasser aus dem Stollen (i. Eisen- quelle) .....	8.0	Graphitischer Phyllit	124.4	1.6

1, 2, 3 Quellen des Landhauses »Schuchteneck«.

4 Vereinigung aller Quellen.

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $i \times 10^3$
Felseneck-Felzur	1910	II. Eisenquelle .....	9.0	Graphitischer Phyllit	125.2	1.6
»	14. IX.	Nutzwasserquelle beim Gasthaus .	11.0		64.6	0.8
»Gstamerhof«	16. »	Trinkwasserquelle .....	6.5		163.6	2.1
Bad Froy	16. »	Magenquelle (stärkere Quelle) ....	7.8		3147.4	40.5
»	16. »	» (schwächere Quelle) .	8.0		2820.3	36.3
»	16. »	Eisenquelle (Wasser aus dem Reservoir entnommen) .....	7.0	Phyllit	519.4	6.7
»	16. »	Theobaldquelle .....	7.5	»	332.2	4.3
»	16. »	I. Starke Eisenquelle 2. ....	6.0	Quarzit-schiefer	4025.2	40.2
»	15. »	II. Eisenquelle .....	4.2	—	465.7	6.0
Grasstein	3. X.	Quelle beim Lechnermoos .....	—	Granit	113.2	1.5
San Orsola 3	7. »	Obere Quelle .....	9.4	Porphyrit	0.0	0.0
»	7. »	Untere » .....	—	»	32.5	0.4
Leifers	11. III.	Wasserleitungsquelle der Gemeinde	5.2	Quarzporphyr	374.0	4.6
»	28. V.	Quelle an der Reichsstraße nach Branzoll 4. ....	10.0	»	76.6	0.95



Branzoll	Aldeinertal	2. IV.	Wasserleitungsquellen der Gemeinde:		Quarzporphyr (Schutthalde)		
>	>		I. Oberste Quelle .....	3.8		37.9	0.47
>	>		II. Mittlere > .....	4.0	>	45.5	0.56
>	>		III. Unterste > .....	4.8	>	102.7	1.27
Auer	Etschtal	7. V.	Wasserleitungsquellen der Gemeinde:				
>	>		I. Oberste Quelle .....	9.0	Quarzporphyr und Grödnertal Sandstein	129.9	1.6
>	>		II. Mittlere > 5 .....	8.9		150.8	1.9
Gmund bei Auer	>	23. IV.	Krößquelle 6 .....	14.7	Quarzporphyr	524.2	6.5

<sup>1</sup> Es wurde wiederholt gefunden, daß der Phyllit im Villnößtal mit klebrigen rotbraunen Krusten überzogen ist. Auch bedeutende Mengen einer weißen krystallisierten Substanz sind auf dem Gestein aufgelagert. Erstere enthalten Ferriphosphat, Eisensulfat und etwas Kupfer, letztere besteht aus fast reinem Magnesiumsulfat. Der Phyllit enthält nach einer qualitativen Untersuchung, welche Herr Leutnant Burian ausführte, in größerer Menge Eisen, Magnesium, Aluminium, Phosphorsäure, Schwefelsäure. In geringer Menge ist Zinn vorhanden.

<sup>2</sup> Die Bestimmung wurde mit dem Fontaktometer von Mache-Meyer vorgenommen.

<sup>3</sup> Die chemische Untersuchung der sehr interessanten Arsen-Eisenquellen von S. Orsola bei Pergine in Südtirol (Val Sugana) wurde von C. A. Eichleiter ausgeführt (Jahrbuch der k. k. Geologischen Reichsanstalt, 57 [1907], p. 529).

<sup>4</sup> Die Quelle ist während der Wintermonate versiegt.

<sup>5</sup> Das Wasser der untersten (dritten) Quelle konnte nicht gemessen werden, da es im Stollen bereits mit dem der beiden anderen vermischt ist.

<sup>6</sup> Die Quelle entspringt am rechten Etschufer knapp am Südfuße der Überetscher Porphyryplatte am Wege von der Gmunder Überfuhr zum Kalterer See. Es wurden zwei Messungen durchgeführt, die dasselbe Resultat ergaben.

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $i \times 10^3$
Gmund bei Auer	1910	Pumpe (Ziehbrunnen) beim Bahnwächterhause Nr. 192 <sup>1</sup> .....	10.5	—	113.9	1.4
Auer	28. V.	Quelle an der Reichsstraße nach Branzoll .....	12.0	Quarzporphyr	246.2	3.05
St. Jakob bei Bozen	6. IV.	Pumpe (Ziehbrunnen) beim Bahnwächterhause Nr. 184 <sup>2</sup> .....	9.5	—	176.7	2.2
Zwölfmalgreien bei Bozen	9. IV.	Wasserleitungsquellen des Herrn Dr. Kofler in St. Anton:				
		a) Quelle links .....	10.1	Porphyrtuff	86.1	1.1
		b) „ rechts .....	10.2	„	148.5	1.8
	13. IV.	Quelle bei der Rhomberg-Säge	9.9	„	266.6	3.3
	15. „		9.9	„	219.3	2.7 <sup>3</sup>
	21. V.	Ranigler-Quelle <sup>4</sup> .....	6.0	Quarzporphyr	126.8	1.6
	11. X.	Obere Quelle an der Straße zur Haselburg (Brunnen) .....	10.7	„	192.3	2.4
	11. X.	Untere Quelle an der Straße zur Haselburg .....	11.8	„	72.0	0.89



Bad Gföhl am Gampenpaß <sup>5</sup>	Etschtal	4. VI.	Badequelle.....	6.5	Kalksinter	185.8	2.3
Bad Völlen bei Lana	»	4. »	»	7.2	mergeliger Kalk	197.6	2.45
Bad Verdins <sup>6</sup> bei Meran	Passeiertal	1. II.	»	8.9	Gneisphyllit	74.7	0.93
Bad Fallenbach bei St. Leonhard <sup>7</sup>	»	17. IV.	Eisenquelle .....	12.2	Glimmerschiefer	286.4	3.5
Aich bei Meran	»	8. XI.	Wasserleitungsquellen der Stadt Meran:				
» » »	»		Untere Aicherquelle (Stollen I) ..	11.5	Gletschermoräne	205.0	2.54
» » »	»		Obere » (Stollen II) .	12.5	»	146.6	1.82
Schildhof Saltaus	»	19. »	Wasserleitungsquelle der Stadt Meran <sup>8</sup> .....	10.3	Flußschotter	113.5	1.4
» » »	»	19. »	Saltauser Brunnenquelle .....	10.9	»	158.2	2.0

<sup>1</sup> Der Brunnen hat eine Tiefe von 8 m und liegt unmittelbar an der Etsch (linkes Ufer).

<sup>2</sup> Angeblich 12 m tief. Analyse von E. Schneider, 1907 (Das Wasser von Bozen und Umgebung, 25. Jahresbericht der Staatsrealschule in Bozen, p. 9 und 10).

<sup>3</sup> Die Messung vom 15. April erfolgte nach starkem Regen. Analyse von E. Schneider, l. c., p. 10.

<sup>4</sup> Wasserleitungsquelle der Gemeinde Zwölfmalgreien. Analyse von Barth, Senhofer und Kölle aus dem Jahre 1870 (Zehenter, Die Mineralquellen Tirols, Zeitschrift des Ferdinandeums, III. Folge, 37. Heft, 1893, p. 104 und 105).

<sup>5</sup> Dieses Bad ist in der Abhandlung Zehenter's nicht erwähnt. Analyse soll keine existieren. Das Wasser ist milchig getrübt.

<sup>6</sup> Analyse aus dem Jahre 1837 von Ragazzini (Zehenter, l. c., p. 124).

<sup>7</sup> Identisch mit dem bei Zehenter angeführten Zöggbad (Zehenter, l. c., p. 129).

<sup>8</sup> Entnahme des Wassers am Eingange des unzugänglichen 340 m langen Stollens von geringem Gefälle.



Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
Grafeis bei St. Martin	1910	Neuer Wasserleitungsstollen der Stadt Meran: <sup>1</sup>				
» » » »	19. XI.	a) Wasser aus dem Stollenabschluß.....	9.7	Glimmerschiefer	192.1	2.4
» » » »		b) Eisenquelle im Stollen rechts	—	—	150.6	1.9
Meran	20. »	Wasser aus dem Schacht im Kurmittelhaus <sup>2</sup> .....	10.0	—	183.0	2.3
Schgums bei Tschengls	25. VI.	Eisenquelle <sup>3</sup> (Badequelle) .....	19.0	Quarzknaurn	464.3	5.8
» » » »	25. »	Schwefelquelle (Trinkquelle) .....	10.1	—	409.3	5.1
Bad Salt	26. »	Eisenquelle <sup>4</sup> .....	9.5	—	250.3	3.1
» » » »	26. »	Trinkquelle unter dem Badgasthaus .....	6.7	Flußschotter	28.7	0.36
» » » »	26. »	Trinkwasserquelle des Nachbarn J. Wachter .....	4.5	»	1016.3	12.6
Bad Kochenmoos	26. »	Schwefelquelle <sup>5</sup> .....	13.3	—	1099.6	13.6
Bad Ratzes <sup>6</sup>	11. »	Schwefelquelle .....	4.4	Bituminöser Kalk	268.1	3.3
					255.7	3.2

»	»	12. VI.	Trinkwasserquelle.....	6.2	Mergeliger Kalk	20.6	0.26
»	»	12. »	Eisenquelle .....	6.1	Melaphyr (Mandelstein)	1186.0	14.7
Kastelruth	Eisacktal	2. XI.	Wasserleitungsquellen der Gemeinde: 7				
»	»		a) Tschonoduiquelle .....	4.2	Mergeliger Kalk	71.9	0.89
»	»		b) Kienzlquelle.....	4.5	»	23.9	0.30
»	»		c) Dosserquelle .....	5.3	»	315.3	3.9
»	»		d) Pardellquelle .....	5.0	»	76.3	0.95
Weißlahnbad	Tiersertal	19. VI.	Badequelle .....	8.6	Dolomit	0.0	0.0
Bad Süß am Ritten 8	Eisacktal	25. X.	Obere Quelle .....	8.1	Quarzporphyr	257.7	3.2
»	»		Untere » .....	8.0	»	112.4	1.4

<sup>1</sup> Bis zum Tage der Wasserentnahme 230 m weit getrieben.

<sup>2</sup> Der Schacht hat eine Tiefe von 28 m.

<sup>3</sup> Zehenter, l. c., p. 114. Bemerkenswert ist die hohe Temperatur (19.0°), welche jener der Thermen von Brennerbad und Hintertux nahekommt. Das Wasser wurde für die beiden Messungen verschiedenen Stellen des Quellbassins entnommen.

<sup>4</sup> Wasser entnommen dem Auslaufbrunnen vor dem Badgasthause. Eine neuere Analyse des Wassers existiert nicht.

<sup>5</sup> Analyse nicht vorhanden.

<sup>6</sup> Analyse der Eisen- und Schwefelquelle aus dem Jahre 1879 von Platter (Zehenter, l. c., p. 105—108). Dortselbst ist die Temperatur der Schwefelquelle mit 7.5° C. im Vergleich zu der im Stollen vorgenommenen Messung zu hoch angegeben.

<sup>7</sup> Alle vier Quellen entspringen am Nordabhange des Pufaltsch und sind hier nach ihrer Höhenlage angeordnet. Die Tschonoduiquelle, als die höchste, liegt etwa in 1760 m Meereshöhe.

<sup>8</sup> Veraltete Analyse unbekannter Herkunft im Fremdenbuche eingetragen.



Örtlichkeit		Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
Grafeis bei St. Martin	Passeiertal	1910	Neuer Wasserleitungstollen der Stadt Meran: <sup>1</sup>				
» » » »	»	19. XI.	a) Wasser aus dem Stollenabschluß.....	9.7	Glimmerschiefer	192.1	2.4
» » » »	»		b) Eisenquelle im Stollen rechts	—	—	150.6	1.9
Meran	Etschtal	20. »	Wasser aus dem Schacht im Kurmittelhaushaus <sup>2</sup> .....	10.0	—	183.0	2.3
Schgums bei Tschengls	Vintschgau	25. VI.	Eisenquelle <sup>3</sup> (Badequelle) .....	19.0	Quarzknaurn	464.3	5.8
»	»	25. »	Schwefelquelle (Trinkquelle) .....	10.1	—	409.3	5.1
Bad Salt	Martelltal	26. »	Eisenquelle <sup>4</sup> .....	9.5	—	250.3	3.1
» »	»	26. »	Trinkquelle unter dem Badgasthaushaus .....			28.7	0.36
» »	»	26. »	Trinkwasserquelle des Nachbarn J. Wachter .....	6.7	Flußschotter	1016.3	12.6
Bad Kochenmoos	Vintschgau	26. »	Schwefelquelle <sup>5</sup> .....	4.5	»	1099.6	13.6
Bad Ratzes <sup>6</sup>	Eisacktal	11. »	Schwefelquelle .....	13.3	—	268.1	3.3
				4.4	Bituminöser Kalk	255.7	3.2



»	»	12. VI.	Trinkwasserquelle <sup>1</sup> .....	6.2	Mergeliger Kalk	20.6	0.26
»	»	12. »	Eisenquelle .....	6.1	Melaphyr (Mandelstein)	1186.0	14.7
Kastelruth	Eisacktal	2. XI.	Wasserleitungsquellen der Gemeinde: <sup>2</sup>				
»	»		a) Tschonoduiquelle .....	4.2	Mergeliger Kalk	71.9	0.89
»	»		b) Kienzlquelle .....	4.5	»	23.9	0.30
»	»		c) Dosserquelle .....	5.3	»	315.3	3.9
»	»		d) Pardellquelle .....	5.0	»	76.3	0.95
Weißlahnbad	Tiersertal	19. VI.	Badequelle .....	8.6	Dolomit	0.0	0.0
Bad Süß am Ritten <sup>8</sup>	Eisacktal	25. X.	Obere Quelle .....	8.1	Quarzporphyr	257.7	3.2
»	»		Untere » .....	8.0	»	112.4	1.4

<sup>1</sup> Bis zum Tage der Wasserentnahme 230 m weit getrieben.

<sup>2</sup> Der Schacht hat eine Tiefe von 28 m.

<sup>3</sup> Zehenter, l. c., p. 114. Bemerkenswert ist die hohe Temperatur (19.0°), welche jener der Thermen von Brennerbad und Hintertux nahekommt. Das Wasser wurde für die beiden Messungen verschiedenen Stellen des Quellbassins entnommen.

<sup>4</sup> Wasser entnommen dem Auslaufbrunnen vor dem Badgasthause. Eine neuere Analyse des Wassers existiert nicht.

<sup>5</sup> Analyse nicht vorhanden.

<sup>6</sup> Analyse der Eisen- und Schwefelquelle aus dem Jahre 1879 von Platter (Zehenter, l. c., p. 105—108). Dortselbst ist die Temperatur der Schwefelquelle mit 7.5° C. im Vergleich zu der im Stollen vorgenommenen Messung zu hoch angegeben.

<sup>7</sup> Alle vier Quellen entspringen am Nordabhange des Pufaltsch und sind hier nach ihrer Höhenlage angeordnet. Die Tschonoduiquelle, als die höchste, liegt etwa in 1760 m Meereshöhe.

<sup>8</sup> Veraltete Analyse unbekannter Herkunft im Fremdenbuche eingetragen.

Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $i \times 10^3$
Plon bei Steinach a. Br.	1910	Quelle des Ortsbrunnens	5.9	Quarzitschiefer	881.8	10.9*
Steinach am Brenner	5. VII.	» » »	6.0	»	960.0	11.9 1
Nößlach, Gemeinde Gries am Brenner	6. »	Herrnwasserl in Gschwendt	5.6	—	164.0	2.0
Bad Egerdach bei Innsbruck	5. »	Quelle des Ortsbrunnens	7.5	Aus Phyllit	789.5	9.8
Bad Medraz	16. VII.	Badequelle <sup>2</sup>	7.2	Quarzphyllit	108.1	1.34
Bärenbad	1. VIII.	» <sup>3</sup>	6.7	Kalkschotter	147.9	1.83
»	1. »	» <sup>4</sup>	—	—	0.0	0.00
Lavirnbad, Gemeinde Tulfes bei Hall i. T.	1. »	Trinkwasserquelle am Weg oberhalb des Bades	5.3	Aus Phyllit	84.0	1.04
» » » » »	23. »	Heilquelle	5.9	Quarzphyllit	45.7	0.57
Innbrückenbadl, Gemeinde Ampaß bei Hall i. T.	23. »	Zweite Quelle	6.7	»	82.8	1.03
» » » » »	23. »	Oberste »	8.3	»	4.0	0.05
» » » » »	27. »	» Gutes Wasserl <sup>6</sup>	9.1	Glazialschutt	124.0	1.54



Haller Salzbergwerk (Hall i. T.)	Halltal	30. »	a) Sole aus der Karl Tausch-Wehr (33 1/2 gradig) (sehr alte Sole) .	4.8	Haselgebirge	48.9	0.61
	»	30. »	b) Sole aus der Hompesch-Wehr (33 1/2 gradig) . . . . .	4.5	»	70.4	0.87
	»	30. »	c) Sole aus dem Stachelburg-Sinkwerk (25.0 gradig, jüngere Sole)	4.3	»	58.3	0.72
	»	30. »	d) Sole aus dem Neubacher Sinkwerk (19 1/2 gradig, junge Sole)	3.4	»	72.2	0.90 7
Bad Ilstern bei St. Sigmund	Pustertal	12. »	Badequelle . . . . .	7.6	Quarzphyllit	494.5	6.1

1 Bei dieser zweiten Messung wurde das Wasser im Hintergrunde des zirka 2 m langen Stollens aufgefangen an der Stelle, wo es aus dem Felsen quillt und einen kleinen Fall von etwa 40 cm bildet; bei der ersten Messung wurde es am Stolleneingange entnommen.

2 Analyse aus dem Jahre 1889 (Innsbruck, chemisches Institut der Universität).

3 Analyse von Oellacher aus dem Jahre 1836 (Zehenter, l. c., p. 84).

4 Das Wasser war durch einen (damals noch nicht zum Stillstand gekommenen) Murbuch stark getrübt. Analyse nicht vorhanden.

5 Ein zweites (unteres) Lavirnbad besitzt keine Quelle, sondern benutzt Bachwasser zu Badezwecken.

6 Die Quelle befindet sich zirka 20 Minuten vom Bade entfernt im »Volderwald«.

7 Die bei diesen vier Messungen beobachtete rasche Abklingung läßt schließen, daß die Sole Thoriumemanation enthält. Für die Berechnung obiger Zahlen wurde eine Beobachtungszeit von 12 Minuten zugrunde gelegt. Über die verschiedenen Analysen der Sole und Mutterlauge vgl. Zehenter, l. c., p. 57—60.



Örtlichkeit	Datum der Bestimmung	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Mache-einheiten $\times 10^3$
Bad Ramwald <sup>1</sup> (Gemeinde Onach bei St. Lorenzen)	1910 13. VIII.	a) Eisenquelle .....	5.3	Quarzphyllit	48.9	0.61
	14. >	b) Blutreinigungsquelle .....	5.5	>	125.0	1.55
	13. >	c) Augenquelle .....	5.5	>	82.0	1.02
	13. >	d) Magenquelle .....	5.5	>	167.6	2.1
	13. >	e) Schwefelquelle .....	6.1	>	195.0	2.4
	14. >	f) Quelle bei Haus Nr. 8 außerhalb des Bades .....	6.2	>	235.4	2.9
	14. >	g) Wasserleitungsquelle im Walde oberhalb der Magenquelle ..	5.4	>	129.4	1.6
Bad Pedraces	15. >	Schwefelquelle <sup>2</sup> .....	8.0	Kalkgeröll, da-runter Tuffmergel	67.2	0.83
Bad Wengen (Rumustlungs)	16. >	Badequelle <sup>3</sup> .....	7.2	Kalk	246.5	3.1
Cortinabad (in St. Vigil)	16. >	> 4. ....	7.0	Werfener Schichten	314.1	3.9
Bad Scharl (bei Olang)	17. >	> .....	5.4	Quarzphyllit	197.7	2.45
Bad Bergfall <sup>5</sup> (bei Olang)	17. >	a) Magenwasserl .....	5.5	>	50.9	0.63

»	»	b) Eisenquelle.....	5.5	»	49.1	0.61
»	»	c) Schwefelquelle.....	7.5	Beilerophonkalk	80.8	1.00
	Taferertal	Badequelle 6.....	6.8	Feinkörniger Gneis	181.9	2.26
	»	a) Trinkquelle.....	5.5	Gneis	674.3	8.4
	»	b) Badequelle 7.....	10.9	»	119.4	1.5
	Eisacktal	Quelle beim Mulser.....	10.1	Tuffiger Porphyr	1627.5	20.2
	»	»	10.8	»	1627.6	20.2
	»	»	10.8	»	1558.4	19.3
	»	»	10.4	»	1436.1	17.8 <sup>8</sup>
	»	»	10.3	»	1538.6	19.1

<sup>1</sup> Die Quellen  $\alpha$ ) bis  $f$ ) sind hier so angeordnet, wie dieselben örtlich aufeinanderfolgen. Bemerkenswert ist die damit Schritt haltende Zunahme der Temperatur und Radioaktivität. Sämtliche Quellen entspringen in geringen Abständen voneinander.

<sup>2</sup> Analyse aus dem Jahre 1858 von Prof. Rost (Zehenter, l. c., p. 23, 24).

3 Analyse des Apothekers G. Illing in Bozen vom Jahre 1904 im Besitze des Gastwirthes.

<sup>4</sup> Analysen (2) in Zehenter's Abhandlung (l.c., p. 45).

<sup>5</sup> In einer Urkunde aus dem Jahre 1720, gezeichnet von W. G. Fischer, kaiserl. Professor und Dr. med. in Innsbruck, findet sich die Bezeichnung »Pergfahl«. Es dürfte daher der bei Zehenter angeführte Name »Perfahl« für ein heute nicht mehr bekanntes Bad des Pustertales auf Bergfall zu beziehen sein. Über die Analysen der Eisen- und Schwefelquelle vgl. man Zehenter, l. c., p. 32.

<sup>6</sup> Die Quelle ist von großer Mächtigkeit, jedoch im Winterhalbjahre vollständig versiegt.

7 Das Wasser der Badequelle rinnt aus einem mächtigen Bergsturze hervor und dürfte der eigentliche Ursprung oberhalb der Stelle liegen, wo das Wasser entnommen werden konnte.

8 In den der Messung vorangehenden Tagen fiel öfter warmer Regen.



Über die geologischen Verhältnisse bei der Eisenquelle in Ratzes bemerkt Blaas in seinem Geologischen Führer durch die Tiroler und Vorarlberger Alpen: »Am linken Ufer des Frötschbaches kommt an der Grenze des Augitporphyrs gegen den Buchensteiner Kalk eine stark zersetzte gelbe Masse vor, aus welcher die Eisenquelle von Ratzes (mit Eisenvitriol und Alaun) entspringt. Über dem massigen Augitporphyr folgen grobe Augitporphyrkonglomerate und Kugeltuffe.« Der Eisenocker, der sich in der Holzrohrleitung der Eisenquelle angelegt hat, ergab bei einer Messung am 16. Juni 1910 eine Radioaktivität von 32·5 Volt für eine Stunde und 125 g trockene Substanz bei einer untersuchten Menge von 25 g.

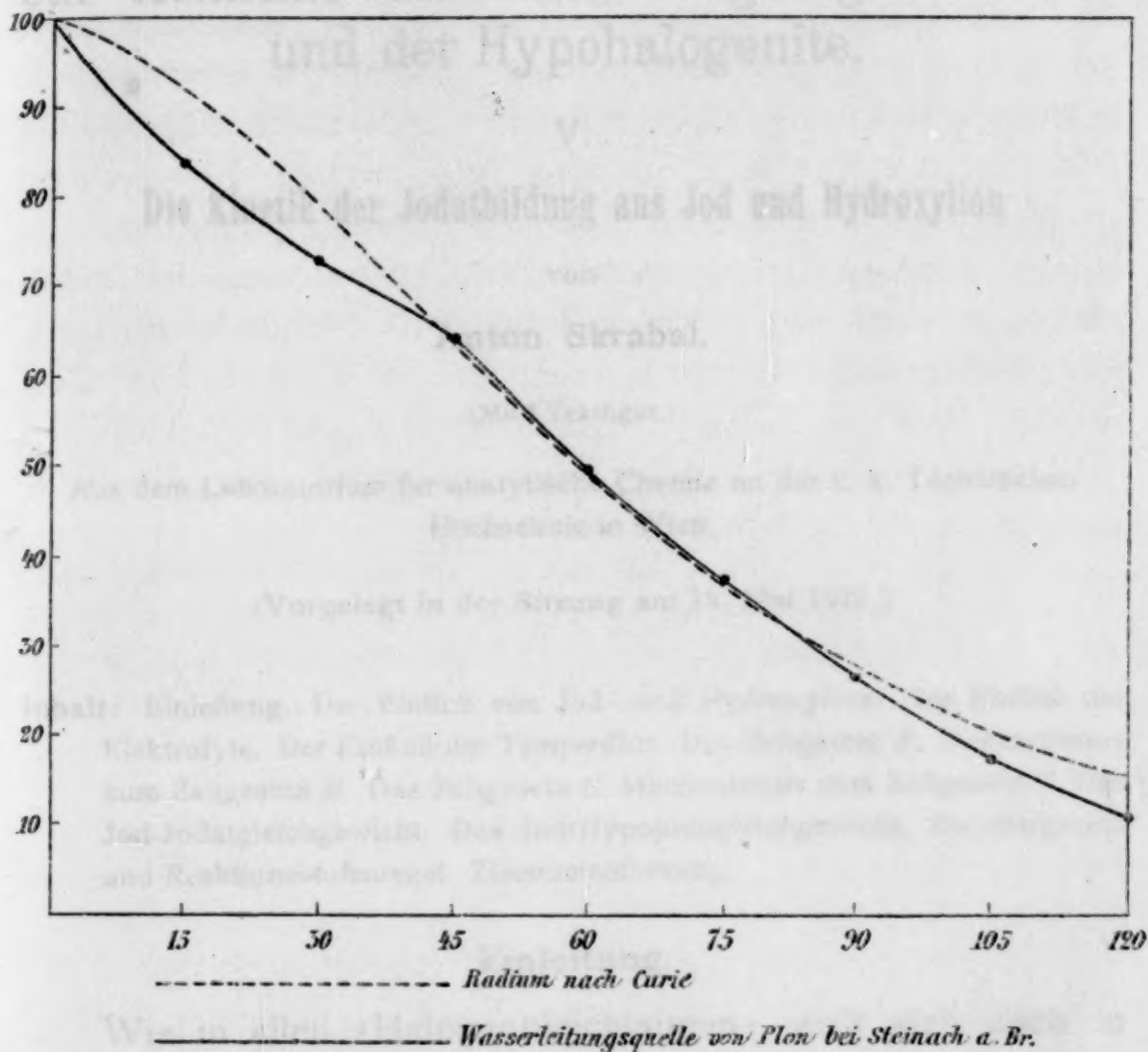
Eine chemische Überprüfung ergab, daß derselbe sandhaltig ist; in Salzsäure ist er ohne Chlorentwicklung leicht löslich. Er besteht vorwiegend aus Eisenoxydhydraten nebst Tonerde.

Derzeit ist die Quelle selbst durch Steingeröll zugeschüttet und konnte das Wasser zur Untersuchung nur in einer Entfernung von etwa 10 m vom eigentlichen Ursprung aus der Rohrleitung entnommen werden. Im kommenden Frühjahr beabsichtigt der Besitzer des Bades, die Quelle neu fassen zu lassen, worauf eine nochmalige Untersuchung auf die Radioaktivität des Quellwassers in Aussicht genommen ist und auch die Abklingung bestimmt werden soll, worüber in einer weiteren Publikation berichtet werden wird.

Die beiden durch ihre stärkere Radioaktivität bemerkenswerten Quellen von Plon bei Steinach am Brenner und Nöblach entspringen am Ostabhange des Nöblacher (Steinacher) Joches, dessen Grundstock aus Kalk- und Quarzphylliten aufgebaut ist. »Die Nöblacher Terrasse besteht aus Phyllit und grünen Schieferen mit einer dünnen Glazialschuttdecke. In dem Graben, der sich von Siegreit zum Joche emporzieht, findet sich in Blöcken anstehend (in 1500 m Höhe) ein diabasisches Eruptivgestein, dessen Lagerung noch nicht genau bekannt ist. Über diesen eisendolomitführenden Phylliten und Kalken unsicheren Alters liegen die Carbonschichten des Steinacher Joches, bestehend aus Quarzkonglomeraten und Sandsteinen, in welchen dunkle, mattglänzende oder zerreibliche schwarze



Schiefer eingelagert sind. Letztere liefern die ‚Nößlacher Erde‘, einen schwarzen, zum Tabakfärben verwendeten Mulm. Die dunklen Carbonschiefer zeigen nicht selten schön erhaltene Pflanzenabdrücke, welche auf die obersten Carbonschichten deuten« (siehe Blaas, Geologischer Führer durch die Tiroler Alpen, p. 538, 539).



Die Abklingungskurve der induzierten Aktivität bei der Wasserleitungsquelle von Plon bei Steinach a. Br. ist in vorstehender Figur verzeichnet.

Den kommunalen Verwaltungen sowie den Besitzern und Direktoren der verschiedenen Bäder und Kuranstalten danken wir verbindlichst für das freundliche Entgegenkommen, das sie uns bei Ausführung dieser Arbeit angedeihen ließen.

Auch Herrn Prof. A. Landsiedl sowie Herrn Leutnant J. Burian sind wir zu Danke verpflichtet.





# Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.

V.

## Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod und Hydroxylion

von

Anton Skrabal.

(Mit 1 Textfigur.)

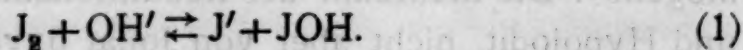
Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen  
Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1911.)

**Inhalt:** Einleitung. Der Einfluß von Jod- und Hydroxylion. Der Einfluß der Elektrolyte. Der Einfluß der Temperatur. Das Zeitgesetz B. Mechanismus zum Zeitgesetz B. Das Zeitgesetz C. Mechanismus zum Zeitgesetz C. Das Jod-Jodatgleichgewicht. Das Jod-Hypo-joditgleichgewicht. Reguliergesetz und Reaktionsstufenregel. Zusammenfassung.

### Einleitung.

Wie in allen »Halogenbleichlaugen« stellt sich auch in Lösungen, die Jod und Hydroxylion enthalten, mit relativ großer Geschwindigkeit ein Gleichgewicht ein, dem aus Analogiegründen<sup>2</sup> folgendes Formelbild gegeben werden muß:



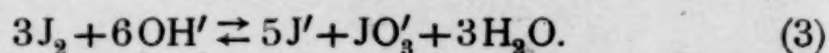
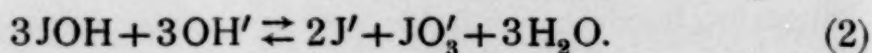
Dieses Gleichgewicht, das künftighin als »Jod-Hypo-joditgleichgewicht« bezeichnet werden wird, ist zeitlich

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911), 167 und 185.

<sup>2</sup> Die Formel der »unterjodigen Säure« ist noch nicht ermittelt worden.



unbeständig, denn weder  $J_2$  noch  $JOH$  kann neben Hydroxylion bestehen, ohne der Umwandlung in Jodat zu unterliegen:



Im Gegensatz zu dem raschen Vorgang (1) verlaufen die Reaktionen (2) und (3) mit bequem meßbarer Geschwindigkeit. In entsprechend stark alkalischen Lösungen ist die Jodatbildung nach (2) und (3) eine praktisch vollständige. Bei geringer Hydroxylionkonzentration führen die beiden Reaktionen zu einem meßbaren Gleichgewichte. Die Konstante des »Jod-Jodatgleichgewichtes« ist von G. V. Sammet,<sup>1</sup> die des »Jod-Hypo-joditgleichgewichtes« vor kurzem von W. C. Bray<sup>2</sup> ermittelt worden. Aus den beiden Werten läßt sich die Konstante des »Hypo-jodit-Jodatgleichgewichtes« berechnen. Für die Temperatur von 25° gelten folgende Werte:

$$\frac{[J_2][OH']}{[J'][JOH]} = 1.7 \times 10^{-2},$$

$$\frac{[J_2]^3[OH']^6}{[J']^5[JO_3']^3} = 3.6 \times 10^{-38},$$

$$\frac{[JOH]^3[OH']^3}{[J']^2[JO_3']} = \frac{3.6 \times 10^{-38}}{(1.7 \times 10^{-2})^3} = 7.3 \times 10^{-33}.$$

In den Jodlaugen sind Jod und Hypojodit in bezug auf Oxydationsvermögen dem Jodat sowohl energetisch (Oxydationspotential) als auch kinetisch (Oxydationsgeschwindigkeit) überlegen und mit der Umwandlung nach Gleichung (2) und (3) erfahren die Jodlaugen eine stete Abnahme ihres »Bleichvermögens«. Die Mehrzahl der Reduktionsmittel vermag von Jod und Hypojodit, nicht aber von Jodat oxydiert zu werden. Der Ablauf des Bruttovorganges

Bleichsauerstoff (Jod + Hypojodit) → Jodatsauerstoff

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chemie, 53 (1905), 641; vgl. auch R. Luther und G. V. Sammet, Zeitschr. Elektrochem., 11 (1905), 293.

<sup>2</sup> Amer. Chem. Soc. Journ., 32 (1910), 932.

bedingt also eine Verminderung des Gehaltes an bleichendem Sauerstoff oder die Abnahme des »Penot-Titers«.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Den Gehalt der Bleichlaugen an Bleichsauerstoff bestimmt man heute fast ausschließlich nach der sogenannten Penot'schen Arsenigsäuremethode. Letztere besitzt eine wenig bekannte und nicht uninteressante Entwicklungsgeschichte, die hier in Kürze wiedergegeben werden soll.

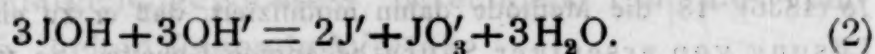
Das älteste Verfahren zur Bestimmung des Bleichvermögens von Chlorkalk und Chlorwasser nahm von der Wertbestimmung des Indigos mittels Chlor, die von Berthollet vorgeschlagen und 1795 von Descroizilles in die Praxis eingeführt worden ist, seinen Ausgang [vgl. F. Penny, *Dingl. polytechn. Journ.*, 128 (1853), 208]. Nach H. Schwarz, *Maßanalyse*, 2. Aufl. (Braunschweig 1853), p. 41, soll Welter als Erster die stark saure Lösung des Indigos als Maßflüssigkeit gegenüber Chlorkalklösungen angewandt haben, ein Verfahren, das von J. L. Gay-Lussac, *Annales de chim. et phys.*, 26 (1824), 162, eingehend studiert worden ist. Später hat Gay-Lussac [*Ann. de chim. et phys.*, 60 (1835), 225, und *Lieb. Ann. Pharm.*, 18 (1836), 18] die Methode dahin modifiziert, daß er zu einer salzsauren Lösung von arseniger Säure bekannten Gehaltes so viel der zu untersuchenden Chlorkalklösung hinzufügen ließ, bis die als Indikator angewandte Indigolösung eben entfärbt war. Dieses Verfahren wurde von Penot [*Bulletin de la société industrielle de Mulhouse*, 24 (1852), 246; *Dingl. polytechn. Journ.*, 127 (1853), 134] durch Einführung der alkalischen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )-Lösung der arsenigen Säure wesentlich verbessert. Penot titriert die Lösung des Chlorkalks so lange mit arseniger Säure, bis ein Tropfen der Chlorkalklösung auf »jodiertem Stärkepapier«, das in anderer Art von Houton-Labillardière zu demselben Zwecke angewandt worden ist, keine Bläuung mehr erzeugt. In Hinblick auf die Bedeutung, die eine gute Methode für den Handel mit Chlorkalk besitzt, ist das Penot'sche Verfahren alsbald nachgeprüft und auf seine Verlässlichkeit untersucht worden [vgl. Vedlès, *Bull. soc. ind. Mulhouse*, 24 (1852), 250; L. Müller, *Dingl. polytechn. Journ.*, 129 (1853), 286]. Es hat diese Prüfung glänzend bestanden. F. Mohr [*Lieb. Ann. Chem.*, 93 (1855), 69] hat schließlich der Penot'schen Methode jene Ausführungsform gegeben, in welcher sie heute noch angewandt wird. Nach Mohr wird die Lösung von Chlorkalk, Chlorwasser oder Bleichlauge mit einem Überschuß an arseniger Säure versetzt, nachher Stärkekleister hinzugefügt und mit Jodlösung bis zur Blaufärbung zu Ende titriert.

Die Penot-Mohr'sche Methode fußt also auf zwei Reaktionen: auf der Reduktion des Bleichsauerstoffes durch arsenige Säure und auf der Oxydation der überschüssigen arsenigen Säure durch Jod. Ersterer Vorgang verläuft in Chlorwasser und Chlorkalklösungen ganz glatt, in stark alkalischen Bleichlaugen ist es hingegen, wie in den vorhergehenden Mitteilungen erwähnt worden ist, zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit notwendig, die Bleichlaugen nach Zugabe von arseniger Säure einerseits mit Jodkalium



Die Bleichlaugen präsentieren sich daher, sowohl was die Gleichgewichtsverhältnisse, als auch die in ihnen sich abspielenden zeitlichen Vorgänge anbelangt, als sehr komplizierte Gebilde, ein Umstand, mit welchem unsere mangelhaften Kenntnisse über die Natur der Bleichlaugen und Bleichstoffe (Chloralkali) in Zusammenhang gebracht werden müssen. Um das Bleichlaugenproblem zu lösen, empfiehlt sich ein schrittweises Vordringen und Zerlegen des Problems in eine Reihe von Einzelfragen, ein Plan, welcher vorliegender Abhandlungsserie zugrunde gelegt worden ist.

Eine Teilung der Aufgabe läßt sich auf folgende Art bewerkstelligen. Wählt man in den Jodbleichlaugen die Konzentration von Jodion klein und die von Hydroxylion entsprechend groß, so wird das Gleichgewicht (1) rechtsseitig und als Bruttovorgang verläuft dann lediglich die Reaktion



Wie in den vorhergehenden Arbeiten gezeigt wurde, gehorcht diese Reaktion dem Zeitgesetze

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = \frac{[\text{J}']}{[\text{OH}']} K_a [\text{JOH}]^2. \quad (A)$$

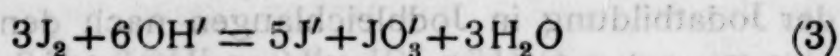
Elektrolyte beschleunigen den Vorgang nach der empirischen Formel

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = \frac{\{[\text{J}'] + e[\text{E}]\}}{[\text{OH}']} K_a' [\text{JOH}]^2. \quad (A')$$

und andererseits mit solchen Stoffen zu versetzen, die die Alkalinität der Lösung verringern. Der zweite Vorgang, die Titration von arseniger Säure mit Jod ist u. a. von W. A. Puckner [Chem. Zentralbl., 1905, I, 1186] und namentlich von E. W. Washburn [Amer. Chem. Soc. Journ., 30 (1908), 31] kritisch studiert worden. Es hat sich auch hier ergeben, daß bei genauen Analysen die Konzentration von Jodion entsprechend groß und die von Hydroxylion entsprechend klein gewählt werden muß. Als geeignetste Alkalinität wurde die der »neutralen« Lösungen befunden;  $[\text{OH}']$  und  $[\text{H}']$  sollen also von der Größenordnung  $10^{-7}$  sein. Derartige Lösungen liefern  $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$  und Borax+Börsäure.



Wählt man hingegen die Konzentration von Jodion groß und die von Hydroxylion klein, so wird das Gleichgewicht (1) linksseitig und als Bruttovorgang geht die Reaktion



vor sich. Derartige Reaktionsgemische werden offenbar erhalten, wenn man zu einer Alkalilauge einen größeren Überschuß an Jod oder Jodjodkalium setzt. Die Jodatbildung in solchen Jodlaugen wurde sowohl von A. Schwicker<sup>1</sup> als auch von E. L. C. Forster<sup>2</sup> kinetisch untersucht. Ersterer will in bezug auf Bleichsauerstoff eine Reaktion dritter Ordnung gefunden haben, doch berechnete A. A. Noyes<sup>3</sup> aus seinen Versuchen eine niederere Ordnung. E. L. C. Forster hat die Frage nach dem Zeitgesetze gleichfalls nicht gelöst, doch gelang ihm der sehr wichtige Nachweis, daß in derartigen Bleichlaugen die Geschwindigkeit der Jodatbildung durch Hydroxylion beschleunigt und durch Jodion verzögert wird. Die Verhältnisse liegen hier also gerade entgegengesetzt wie bei der Bildung von Jodat in Hypojoditlaugen. Schreiten wir daher in unserem Gleichgewichte (1) von links nach rechts oder umgekehrt, so geht die Geschwindigkeit der Jodatbildung durch ein Maximum, was von Forster experimentell erwiesen worden ist.

In den klassischen Arbeiten von C. F. Schönbein<sup>4</sup> »Beiträge zur näheren Kenntnis des Sauerstoffs und der einfachen Salzbildner«, die den unanfechtbaren Beweis der Existenz einer der unterchlorigen und unterbromigen Säure analogen Jodsauerstoffverbindung erbracht haben, wurde dargetan, daß »Jodkalium freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis« zu schützen vermag. Desgleichen hat C. Lonnes<sup>5</sup> gezeigt, daß »bei Gegenwart von viel Jodalkali das Jod viel resistenter gegen die Einwirkung von Alkali ist«. Die Beobachtungen dieser

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 16 (1895), 303.

<sup>2</sup> Journ. of physic. Chem., 7 (1903), 640.

<sup>3</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 18 (1895), 118.

<sup>4</sup> Journ. prakt. Chemie, 84 (1861), 385; 88 (1863), 469 und 483.

<sup>5</sup> Zeitschr. analyt. Chemie, 33 (1894), 409.

beiden Forscher beziehen sich offenbar auf den statischen Einfluß von Jodion nach unserem Gleichgewicht (1). Der kinetische Einfluß des Jodions auf die Geschwindigkeit der Jodatbildung in Jodbleichlaugen nach den Reaktionen (2) und (3), der sowohl ein beschleunigender als verzögernder sein kann, wurde erst durch die schönen Untersuchungen von E. L. C. Forster beleuchtet, doch darf nicht unerwähnt bleiben, daß Th. Seliwanoff<sup>1</sup> schon im Jahre 1895 darauf hingewiesen hat, daß ein großer Überschuß von Jodkalium, geringe Konzentration der Lösungen und niedrige Temperatur die Bildung der Jodsäure aus Jod und Kalilauge hemmen.

Die von Schwicker und Forster zwecks Feststellung der Reaktionsordnung des Vorganges (3) getroffene Wahl der Versuchsbedingungen (KOH neben überschüssigem Jod) war keine ganz glückliche. Der vorliegenden Arbeit lag der Plan zugrunde, die Geschwindigkeit der Reaktion (3) bei konstanter Jodion- und kleiner, aber konstanter Hydroxylionkonzentration zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von Jod und überschüssigem Jodkalium mit Lösungen zusammengebracht, die entweder überschüssiges Alkalihydroxyd oder hinreichende Mengen der Salze  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ , beziehungsweise  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  enthielten. In den beiden letzteren Fällen wurde die Hydroxylionkonzentration nach den für 25° geltenden Formeln der Wasserkonstante

$[\text{H}][\text{OH}] = 10^{-14}$ ,  
der Dissoziationskonstante für das zweite Wasserstoffatom der Kohlensäure<sup>2</sup>

$$\frac{[\text{H}][\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 6.04 \times 10^{-11}$$

und der Dissoziationskonstante für das dritte Wasserstoffatom der Phosphorsäure<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges., 26 (1894), 435, und 27 (1895), 553.

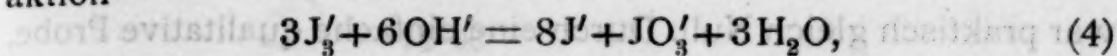
<sup>2</sup> H. N. Mc Coy, Amer. Chem. Journ., 29 (1903), 437.

<sup>3</sup> G. A. Abbott nach E. W. Washburn, Amer. Chem. Soc. Journ., 30 (1908), 31.



$$\frac{[\text{H}][\text{PO}_4''']}{[\text{HPO}_4'']} = 5.6 \times 10^{-13}$$

berechnet. In derartigen Lösungen verläuft lediglich die Reaktion



und sorgt man noch, wie bei den folgenden Versuchen geschehen ist, durch geeignete Wahl der einzelnen Konzentrationen für den praktisch vollständigen Ablauf der Reaktion der Jodatbildung, so liegen die denkbar einfachsten Versuchsbedingungen vor. Nichtsdestoweniger hat sich die Aufgabe, das Zeitgesetz der Reaktion (4)

$$\frac{-d[\text{J}_3]}{dt} = \frac{[\text{OH}]^x}{[\text{J}]^y} K[\text{J}_3]^z, \quad (1)$$

in welchem die Potenzexponenten  $x$ ,  $y$  und  $z$  nach den Versuchen von E. L. C. Forster positive Werte besitzen müssen, aufzudecken, als eine äußerst schwierige und verwickelte erwiesen. Die Lösung der Aufgabe erforderte die Anstellung von nicht weniger als 150 mühevollen Zeitversuchen, von welchen hier nur ein Teil wiedergegeben werden soll, während einer nahezu zweijährigen Arbeitszeit. Sie hat dafür unerwartete Zusammenhänge zwischen den Zeitgesetzen und den einzelnen in den Jodlaugen sich einstellenden Gleichgewichten sowie neue allgemeine Gesichtspunkte zutage gefördert.

#### Der Einfluß von Jod- und Hydroxylion.

Diesen und den folgenden Versuchen liegt die kinetische Methode von Harcourt und Esson zugrunde. Als die mit der Zeit veränderliche Größe fungiert die Trijodionkonzentration, welche nach der Methode von Penot-Mohr ermittelt wurde. Bei allen Versuchen ist die laufende Konzentration  $c$  in Kubikzentimetern  $1/100$   $n$ -Jodlösung pro  $100 \text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches angegeben.

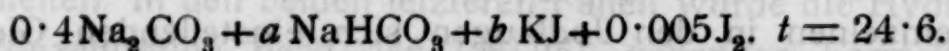
Die jeweilig verwendete Jodlösung wurde gegen eine genau  $1/100$   $n$ -Thiosulfatlösung eingestellt und der Verbrauch an Jodlösung wurde auf Kubikzentimeter einer genau  $1/100$   $n$ -Jodlösung umgerechnet. Die am Kopfe der einzelnen Versuche



angeführten Daten geben wieder die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach der Art dessen Herstellung in Grammformelgewichten pro Liter an.

Der Gehalt der untersuchten Reaktionsgemische an JOH war praktisch gleich Null. Durch eine einfache qualitative Probe, die als »Jodkaliumprobe« bezeichnet werden soll, ließ sich dies dartun. Zur Ausführung derselben wurden in ein Proberröhrchen einige Krystalle von Jodkalium gebracht und mit einer Probe des Reaktionsgemisches vorsichtig überschichtet. Wenn im letzteren JOH zugegen, so reagiert dieses nach Gleichgewicht (1) mit dem sich rasch lösenden KJ unter sofortiger Bildung weiteren Jods, beziehungsweise Trijodions, wodurch die untere Schichte der Flüssigkeit dunkler als die obere wird. Tritt dieses Phänomen nicht auf, so ist die Probe praktisch frei von Hypojodit. Bei Ausführung der Jodkaliumprobe ist rasches Beobachten unerlässlich. Würde man sich mit der Beobachtung Zeit lassen, so würde zufolge der geringeren Jodionkonzentration in der oberen Schicht die Jodatbildung und damit das Verschwinden von Trijodion sehr viel rascher vorwärtsschreiten als in der unteren Schicht (Zeitgesetz I), was einen Gehalt an JOH vortäuschen muß.<sup>1</sup>

#### Versuchsreihe



##### 1. Versuch

$$a = 0.2, \quad b = 0.1$$

$\Delta\vartheta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	74.02	—	—
7	66.94	2.04	0.029
14	56.42	1.99	0.032
16	48.41	1.83	0.035
42	36.87	1.54	0.037
197	20.67	1.08	0.041
283	14.30	0.76	0.045
—	11.64	—	—
570	8.92	0.46	0.046

##### 2. Versuch

$$a = 0.1, \quad b = 0.1$$

$\Delta\vartheta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	59.21	—	—
8	41.70	8.87	0.18
11	30.26	8.24	0.23
16	22.86	6.69	0.31
18	18.16	6.29	0.26
19	15.14	5.78	0.35
42	11.45	5.09	0.39
65	8.61	4.43	0.41
168	5.68	3.57	0.52

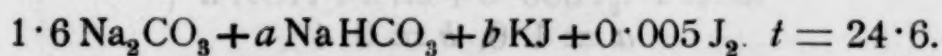
<sup>1</sup> Wir werden später noch einen anderen Prüfstein kennen lernen, welcher neben der Jodkaliumprobe und der Berechnung des Verhältnisses  $[\text{J}_2] : [\text{JOH}]$  aus dem Jod-Hypojoditgleichgewicht und dem Trijodiongleichgewicht herangezogen werden kann, um zu konstatieren, ob eine Jodbleichlauge frei von Hypojodit ist oder nicht.

## 3. Versuch

$$a = 0.1; b = 0.2$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	72.06	—	—
10	69.08	0.60	0.0085
19	64.05	0.60	0.0090
30	57.63	0.58	0.0095
92	45.43	0.51	0.0100
107	37.43	0.44	0.0107
—	25.44	—	—
591	18.78	0.24	0.0109

## Versuchsreihe



## 4. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.1$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	22.04	—	—
9	11.40	47.1	3.1
17	6.18	43.6	5.4
22	4.04	39.0	8.0
56	2.33	32.4	11.0

## 5. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.1$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	16.15	—
7	6.22	141
7	3.61	166
16	1.90	156

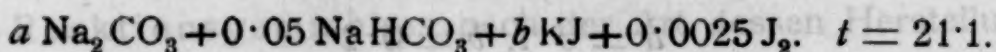
## 6. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.2$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	43.56	—
10	26.13	15.3
11	17.76	16.4
14	12.54	16.7
18	9.26	15.7
40	6.17	13.5



## Versuchsreihe



## 7. Versuch

$$a = 0.8, b = 0.2$$

## 8. Versuch

$$a = 1.6, b = 0.2$$

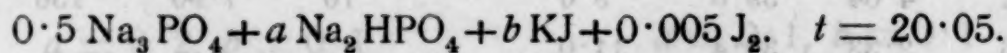
$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	49.35	—	—	41.50	—
5	43.98	4.95	5	28.95	20.3
7	38.25	4.87	6	21.38	20.4
12	31.71	4.49	6	17.03	19.9
15	26.18	4.44	8	13.54	18.9
20	21.59	4.06	13	10.08	19.5
30	17.31	3.82	17	7.64	18.6
86	11.34	3.54			

## 9. Versuch

$$a = 1.6, b = 0.4$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	50.20	—
7	47.51	1.61
15	42.81	1.54
25	36.79	1.53
47	29.23	1.50
65	23.92	1.17

## Versuchsreihe



## 10. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.4$$

## 11. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.4$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$	$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	78.91	—	—	—	68.12	—	—
9	66.43	2.65	0.037	7	51.26	6.9	0.12
12	55.78	2.40	0.040	10	36.96	7.5	0.18
16	46.27	3.30	0.045	16	27.36	5.9	0.19
33	35.57	1.97	0.049	17	21.80	5.5	0.23
31	30.00	1.68	0.052	41	15.44	4.6	0.26
60	23.71	1.47	0.056	76	10.64	3.8	0.31
225	14.98	1.09	0.059				
264	10.99	0.92	0.072				



## 12. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.8$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	81.22	—	—
9	80.45	0.13	0.0016
22	78.24	0.16	0.0020
90	70.85	0.15	0.0020
206	59.52	0.13	0.0020
283	50.21	0.11	0.0020
—	39.38	—	—
636	32.87	0.08	0.0022

## Versuchsreihe

$$a \text{ KOH} + b \text{ KJ} + 0.005 \text{ J}_2, t = 0.$$

## 13. Versuch

$$a = 0.1, b = 1.5$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	81.34	—	—
7	43.22	15.5	0.27
8	28.31	15.2	0.45
14	18.18	14.1	0.64
30	10.98	12.0	0.88

## 14. Versuch

$$a = 0.1, b = 3$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	80.30	—	—
10	53.69	6.17	0.10
15	37.58	5.32	0.12
30	25.18	4.37	0.15
81	14.77	3.46	0.19

## 15. Versuch

$$a = 0.2, b = 3$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	65.25	—	—
8	30.68	21.6	0.52
9	19.69	20.2	0.85
15	12.59	19.1	1.24
30	7.67	17.0	1.78

Zunächst bestätigen die Versuche die Messungen von Forster, nach welchen Hydroxylion beschleunigend und Jodion verzögernd auf die Jodatbildung wirkt. Was die

Ordnung der Reaktion in bezug auf Trijodion anbelangt, so ergeben die Versuche, daß dieselbe im allgemeinen zwischen 2 und 3 schwankt. In der Übersicht 1 wurden für  $k_2$  und  $k_3$  die beobachteten Maximalwerte eingesetzt und aus letzteren die Potenzen  $x$  und  $y$  berechnet.<sup>1</sup> Streng genommen ist diese Berechnung nur aus den konstanten  $k_2$ -, beziehungsweise  $k_3$ -Werten zulässig, doch wurde, um das Bild zu vervollständigen, die Berechnung von  $x$  und  $y$  auch auf die Versuche ausgedehnt, die weder konstante  $k_2$ -Werte noch konstante  $k_3$ -Werte ergaben. Diejenigen Werte von  $x$  und  $y$ , die sich aus halbwegs konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten berechnen, sind in der Übersicht durch besonderen Druck gekennzeichnet. Zieht man korrekterweise nur diese in Betracht, so läßt sich über das Zeitgesetz I

$$v = \frac{-d[J_3']}{d\theta} = \frac{[OH']^x}{[J']^y} K[J_3']^z$$

vorläufig folgendes aussagen:

$$z = 2 \text{ bis } 3,$$

$$x < y.$$

Erwägt man die Ursachen, die die Inkonstanz von  $z$  bedingen könnten, so wären folgende Möglichkeiten ins Auge zu fassen:

1. Die Reaktion ist je nach den Versuchsbedingungen bald zweiter, bald dritter Ordnung. Es würden in diesem Falle zwei Zeitgesetze bestehen, deren Gültigkeitsbereiche begrenzte wären.

2. Die Reaktion ist in bezug auf Trijodion stets zweiter Ordnung und das Fallen der  $k_2$ -Werte ist auf den Einfluß der Gegenreaktion ( $\text{Jodat} \rightarrow \text{Jod}$ ) zurückzuführen. Es ist klar, daß für den Fall einer nachweisbaren Gegenreaktion die  $k_2$ -Werte ein Gefälle aufweisen müssen, was eine Reaktion höherer Ordnung vortäuschen kann.

<sup>1</sup> Würde man der Berechnung die Mittelwerte von  $k_2$  und  $k_3$  zugrunde legen, so würden die Werte von  $x$  und  $y$  noch wesentlich höher ausfallen.



## Übersicht 1.

Die konstanten oder annähernd konstanten Koeffizienten sowie die aus letzteren berechneten Exponenten sind in **fetten** Lettern gesetzt.

Versuch	$t$	$[\text{OH}']$ zirka	$[\text{J}']$	$\frac{[\text{OH}']^6}{[\text{J}]^8}$	$10^4 k_2$	$x$	$y$	$10^4 k_3$	$x$	$y$
1	24.6	$3.5 \times 10^{-4}$	0.1	$2 \times 10^{-13}$	2.04			<b>0.046</b>		
2	24.6	$7 \times 10^{-4}$	0.1	$10^{-11}$	8.87			0.52		
3	24.6	$7 \times 10^{-4}$	0.2	$5 \times 10^{-14}$	0.60	2.1	3.9	<b>0.0109</b>	<b>3.5</b>	<b>5.6</b>
4	24.6	$1.5 \times 10^{-3}$	0.1	$10^{-9}$	47.1			11.0		
5	24.6	$3 \times 10^{-3}$	0.1	$7 \times 10^{-8}$	<b>166.0</b>			—		
6	24.6	$3 \times 10^{-3}$	0.2	$3 \times 10^{-10}$	<b>16.7</b>	1.8	<b>3.3</b>	—		
7	21.1	$3 \times 10^{-3}$	0.2	$3 \times 10^{-10}$	4.95			—		
8	21.1	$6 \times 10^{-3}$	0.2	$2 \times 10^{-8}$	<b>20.9</b>			—		
9	21.1	$6 \times 10^{-3}$	0.4	$7 \times 10^{-11}$	1.61	<b>2.1</b>	<b>3.7</b>	—		
10	20.05	$4.5 \times 10^{-2}$	0.4	$10^{-5}$	2.65			0.072		
11	20.05	$9 \times 10^{-2}$	0.4	$8 \times 10^{-4}$	7.5			0.31		
12	20.05	$9 \times 10^{-2}$	0.8	$3 \times 10^{-6}$	0.16	1.5	5.6	<b>0.0022</b>	<b>2.1</b>	<b>7.1</b>
13	0	$10^{-1}$	1.5	$4 \times 10^{-8}$	<b>15.5</b>			0.88		
14	0	$10^{-1}$	3	$10^{-10}$	6.17			0.19		
15	0	$2 \times 10^{-1}$	3	$10^{-8}$	<b>21.6</b>	<b>1.8</b>	<b>1.3</b>	1.78	<b>3.3</b>	<b>2.2</b>



Zur Entscheidung der Frage wurden zunächst folgende Versuche ausgeführt.

## 16. Versuch

wie Versuch 1 +  $\frac{1}{30}$  KJO<sub>3</sub>

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	81·55	—
7	75·05	1·52
14	61·65	2·07
16	52·99	1·66
37	41·24	1·45
99	28·05	1·15
157	20·57	0·83
317	14·22	0·69
—	12·37	—
650	9·29	0·41

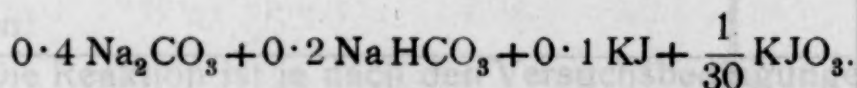
## 17. Versuch

wie Versuch 6 +  $\frac{1}{30}$  KJO<sub>3</sub>

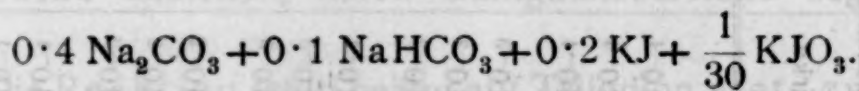
$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	46·10	—
7	30·33	16·1
8	21·40	17·2
12	14·93	16·9
12	11·69	15·5
21	8·54	15·0
40	5·78	14·0

Die Koeffizienten  $k_2$  von 16 und 17 zeigen dieselben Werte und denselben Gang wie die Koeffizienten der korrespondierenden Versuche 1 und 6. Ein Jodatzusatz übt also keinen merklichen Einfluß aus. Daß die Gegenreaktion zu keinem meßbaren Betrage stattfindet, beweisen noch folgende Versuche, die den Versuchen 1 und 3 korrespondieren.

## 18. Versuch



## 19. Versuch



Die Menge von  $\frac{1}{30}$  KJO<sub>3</sub> entspricht einer solchen, welche aus 0·1 J<sub>2</sub> entstehen kann; sie ist also 20mal so groß wie die maximale Jodatkonzentration der Versuche 1 und 3. Nichtsdestoweniger zeigten die Lösungen der Versuche 18 und 19 nach zweijähriger Aufbewahrung in einer gutschließenden Stöpselflasche keine durch die Stärkereaktion nachweisbare Jodausscheidung.

Schließlich läßt sich noch auf rechnerischem Wege dar-  
tun, daß auch bei den Versuchen, deren Koeffizienten zweiter  
Ordnung das größte Gefälle aufweisen, die Gegenreaktion  
ohne Einfluß ist.

Aus dem Trijodiongleichgewicht<sup>1</sup>

$$\frac{[J_2][J']}{[J_3]} = 1.33 \times 10^{-3}$$

und dem Jod-Jodatgleichgewicht von V. Sammet berechnet  
sich für das Trijodion-Jodatgleichgewicht folgender für 25°  
geltender Wert:

$$\frac{[JO'_3][J']^8}{[J'_3]^3[OH']^6} = 6 \times 10^{28}.$$

Nehmen wir nun für die Jodatbildung das Zeitgesetz

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = k \frac{[OH']}{[J']^3} [J'_3]^2$$

an, welches — wie noch gezeigt werden wird — für die in  
bezug auf  $[J'_3]$  bimolekulare Reaktion das wahrscheinlichste ist  
und für die Gegenreaktion die inverse Zeitgleichung

$$\frac{-d[JO'_3]}{d\vartheta} = \frac{d[J'_3]}{d\vartheta} = k' \frac{[JO'_3][J']^5}{[J'_3][OH']^5},$$

so würde für die Jodatbildung in der Nähe des Gleichgewichtes  
die kinetische Formel gelten:

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = k \frac{[OH'] [J'_3]^2}{[J']^3} - k' \frac{[JO'_3][J']^5}{[J'_3][OH']^5}.$$

Im Falle des Gleichgewichtes wird

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = 0$$

und

$$k \frac{[OH'] [J'_3]^2}{[J']^3} = k' \frac{[JO'_3][J']^5}{[J'_3][OH']^5}$$

<sup>1</sup> Literatur bei P. P. Fedotieff, Zeitschr. anorgan. Chemie, 69 (1910), 22,  
und W. C. Bray und G. M. J. Mac Kay, Journ. Amer. Chem. Soc., 32 (1910),  
914.



oder

$$\frac{[\text{JO}'_3][\text{J}]^8}{[\text{J}'_3]^3[\text{OH}']^6} = \frac{k}{k'} = 6 \times 10^{28}.$$

Setzen wir für  $[\text{JO}'_3]$ ,  $[\text{J}]$  und  $[\text{OH}']$  die Werte des Versuches 16  $[\text{JO}'_3] = 3 \times 10^{-2}$ ,  $[\text{J}] = 10^{-1}$  und  $[\text{OH}'] = 3 \times 10^{-4}$ , so wird für den Fall des Gleichgewichtes (also für  $\Delta\vartheta = \infty$ ):

$$[\text{J}'_3]_{\infty} = 2 \times 10^{-6}$$

oder (in den Einheiten des Versuches):

$$c_{\infty} = 0.04.$$

Gemessen wurde die Geschwindigkeit ungefähr in dem Intervall  $c = 80$  bis  $c = 8$ .

Um festzustellen, ob ein derartiger Grad der Reversibilität der Reaktion einen Einfluß auf die in dem bezeichneten Intervall gemessenen und nach der Formel einer einseitigen Reaktion berechneten Koeffizienten zweiter Ordnung auszuüben vermag, setzen wir in die kinetische Gleichung für  $[\text{JO}'_3]$ ,  $[\text{J}]$  und  $[\text{OH}']$  die konstant bleibenden Werte des Versuches 16 und für

$$k' = \frac{k}{6 \times 10^{28}},$$

wonach wir erhalten:

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = \frac{k[\text{OH}']}{[\text{J}]^3} [\text{J}'_3]^2 - \frac{k[\text{OH}']}{[\text{J}]^3} \cdot \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}]^8}{6 \times 10^{28}[\text{OH}']^6[\text{J}'_3]},$$

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = k_2 \left\{ [\text{J}'_3]^2 - \frac{1}{10^{17}[\text{J}'_3]} \right\}.$$

$c$ in den Einheiten des Versuches	$[\text{J}'_3]$ in absoluten Einheiten	$[\text{J}'_3]^2$	$\left\{ [\text{J}'_3]^2 - \frac{1}{10^{17}[\text{J}'_3]} \right\}$
200	100 $\times 10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4} - 10^{-15}$
20	10 $\times 10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-6} - 10^{-14}$
2	1 $\times 10^{-4}$	$10^{-8}$	$10^{-8} - 10^{-13}$
0.2	0.1 $\times 10^{-4}$	$10^{-10}$	$10^{-10} - 10^{-12}$
0.02	0.01 $\times 10^{-4}$	$10^{-12}$	$10^{-12} - 10^{-11}$



Die durch die Gegenreaktion bedingte Abnahme der Geschwindigkeit würde bei  $c = 0.2$  erst 1% ausmachen. In dem Intervall  $c = 80$  bis  $c = 8$  vermag also die Gegenreaktion keinen Einfluß auf die Koeffizienten zweiter Ordnung auszuüben.

Aus allen den Versuchen und Überlegungen geht zweifellos hervor, daß die Gegenreaktion das Fallen der  $k_2$ -Werte nicht verursachen kann. Es besteht dann die Annahme zu Recht, daß für die Reaktion (mindestens) zwei Zeitgesetze gelten, von welchen in bezug auf Trijodion das eine zweiter, das andere wahrscheinlich dritter Ordnung ist. Es bleiben nunmehr die Momente zu erörtern, die den Wechsel des Zeitgesetzes herbeiführen. Die Ursache der Änderung des Zeitgesetzes könnte gelegen sein:

1. In der Annäherung des reagierenden Systems an das Jod-Jodatgleichgewicht.

2. In der außerordentlich großen Änderung der Geschwindigkeit mit den Versuchsbedingungen. Die starken Schwankungen, welchen der numerische Wert der Geschwindigkeit  $v$  unterworfen ist, hängen wieder mit der ungewöhnlich hohen Reaktionsordnung zusammen.

Für die erste Auffassung würde eine von V. Sammet<sup>1</sup> geäußerte und augenscheinlich von R. Luther ausgehende Anschauung sprechen, daß nämlich die Ordnung einer Reaktion in der Nähe des Gleichgewichtes eine andere ist als weitab vom Gleichgewichte, und zwar soll die Ordnung im ersteren Fall eine höhere sein und unzweifelhafte Fingerzeige für den Chemismus geben. Auf die vorliegende Reaktion übertragen, würde dies heißen, daß die Reaktion, welche in bezug auf Trijodion zunächst zweiter Ordnung ist, mit der Annäherung an das Gleichgewicht in eine solche dritter Ordnung übergeht, was der Ordnung der Bruttoreaktion entsprechen würde. Tatsächlich war ich anfangs dieser selben Anschauung, gelangte aber später zur Überzeugung, daß die Änderung des Zeitgesetzes nicht (oder — besser gesagt — im vorliegenden Falle nur zufällig) mit der Annäherung des reagierenden Systems an das Gleich-

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 53 (1905), 641.

gewicht, wohl aber mit der starken Änderung des numerischen Wertes der Geschwindigkeit zusammenhängt.

So sind die Reaktionsgemische der Versuche 2 und 17 vom Gleichgewichte ungefähr gleich weit entfernt, denn in beiden Versuchen wird für  $\Delta\vartheta = \infty$   $c_\infty = 0.0035$ . Dessenungeachtet ist  $k_2$  bei Versuch 2 stark fallend, bei Versuch 17 annähernd konstant. In der Übersicht 1 gibt das Verhältnis  $[\text{OH}]^6 : [\text{J}]^8$  ein Maß für die Entfernung vom Gleichgewichte. Wenn dieses Verhältnis groß ist, sollte die Reaktion in bezug auf  $\text{J}'_3$  zweiter, wenn es klein ist, dritter Ordnung sein. Die Übersicht läßt einen derartigen Zusammenhang kaum erkennen, selbst dann nicht, wenn man wegen der Verschiedenheit der Temperaturen Korrekturen anbringt. Dagegen spricht die Übersicht für einen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Reaktionsordnung, indem bei sehr großer Geschwindigkeit die  $k_2$ -Werte, bei sehr kleiner die  $k_3$ -Werte annähernd konstant sind. Die konstanten großen Koeffizienten befinden sich unter  $k_2$ , die konstanten kleinen unter  $k_3$ . Die durch starke Lettern hervorgehobenen Exponenten  $x$  und  $y$  stellen dann für die beiden Zeitgesetze die oberen, beziehungsweise unteren Grenzen dar.

Zusammenfassend läßt sich also über die nach der kinetischen Formel

$$v = \frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = \frac{[\text{OH}]^x}{[\text{J}]^y} K[\text{J}'_3]^z$$

vor sich gehende Jodatbildung folgendes aussagen:

1. Bei großen Werten von  $v$  gilt das Zeitgesetz B, für welches  $z = 2$ ,  $x < 1.8$  und  $y < 3.3$ .
2. Bei kleinen Werten von  $v$  gilt das Zeitgesetz C, für welches  $z \leq 3$ ,  $x > 3.5$  und  $y > 5.6$ .

Die Bedingungen, unter welchen entweder bloß das Zeitgesetz B oder bloß das Zeitgesetz C Gültigkeit besitzt, führen zu Reaktionen, die — im ersten Falle zufolge der äußerst großen, im zweiten Falle zufolge der äußerst kleinen Reaktionsgeschwindigkeit — hart an der Grenze der Meßbarkeit liegen. Unter den Versuchsbedingungen, die es gestatten, die Jodatbildung nach einer bequem meßbaren Reaktion zu



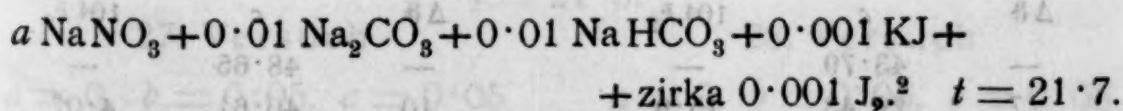
verfolgen, verläuft der Vorgang zu einem Bruchteil nach Zeitgesetz *B*, zu einem anderen nach Zeitgesetz *C*.

Noch auf eine weitere Erscheinung möge hier aufmerksam gemacht werden. Sucht man durch Erhöhung von  $[J']$  und Erniedrigung von  $[OH']$  das Gebiet herbeizuschaffen, wo die Reaktion  $Jod \rightarrow Jodat$  zu einem analytisch meßbaren Gleichgewichte führt, so kommt man in den Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes *C*. Die hohe Ordnung des letzteren, sowie der Umstand, daß die bei der Reaktion verschwindenden Stoffe stark beschleunigen und die entstehenden stark verzögern, führen es mit sich, daß sich das Gleichgewicht von der Jodseite außerordentlich träge einstellt. Das gleiche ist bei der Einstellung von der Jodatseite der Fall. Die Langsamkeit der Einstellung der Gleichgewichte der Reaktionen, nach welchen Jodat verschwindet oder gebildet wird, geht aus einigen Beobachtungen hervor.<sup>1</sup>

#### Der Einfluß der Elektrolyte.

Der Umstand, daß die Halogenatbildung in Hypohalogenit-laugen durch Elektrolyte im allgemeinen eine Beschleunigung erfährt, ließ es angezeigt erscheinen, auch den Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Reaktion (4) zu untersuchen. Die Versuche führten zu dem auffallenden Resultate, daß Elektrolyte die Bildung von Jodat aus Jod und Hydroxylion verzögern. Zur Aufdeckung der für »elektrolytfreie Lösungen« gültigen Zeitgesetze war auch im vorliegenden Falle von elektrolythältigen auf elektrolytfreie Lösungen zu extrapolieren, weshalb eine nähere Untersuchung der Beeinflussung der Reaktion durch Neutralsalze unerläßlich war.

#### Versuchsreihe



<sup>1</sup> Vgl. V. Sammet, Zeitschr. für physik. Chemie, 53 (1905), 641; W. Haehnel, Zeitschr. Elektrochem., 15 (1909), 834; L. Bugarszky und B. Horvath, Zeitschr. anorgan. Chemie, 63 (1909), 184.

<sup>2</sup> Die entsprechende Jodmenge löste sich ganz glatt auf, beim Verdünnen trat aber zufolge der geringen Jodionkonzentration Jodausscheidung ein. Die



## 20. Versuch

$a = 0$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	4.52	—
5	1.62	792

## 21. Versuch

$a = 1.5$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	6.46	—
2	4.32	383
8	2.17	287
20	1.05	246

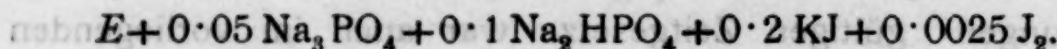
## 22. Versuch

$a = 3$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	4.97	—
4	2.80	390
10	1.46	328
20	0.79	290

Die Verzögerung nimmt nicht proportional mit der Konzentration des Elektrolyten zu, sondern nähert sich — wenigstens bei kleiner Jodionkonzentration — einem Grenzwerte. Die ganz analoge Beobachtung konnte bekanntlich bei der Jodatbildung in Hypojoditlaugen bezüglich der beschleunigenden Wirkung der Elektrolyte gemacht werden.

## Versuchsreihe



$t = 21.3.$

## 23. Versuch

$E = 0$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	43.79	—
7	29.43	15.9
17	17.73	13.2
25	11.93	11.0

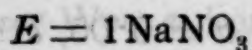
## 24. Versuch

$E = 0.5 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	48.65	—
10	40.61	4.07
35	27.06	3.52
217	11.47	2.32

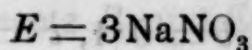
klare Lösung wurde abpipettiert und zur Herstellung des Reaktionsgemisches verwendet, in welchem daher  $\text{KJ} = 0.001$ , aber  $\text{J}_2 < 0.001$ .

## 25. Versuch



$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	47.64	—
10	42.83	2.36
31	33.72	2.04
267	15.22	1.35

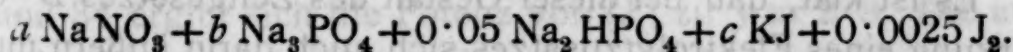
## 26. Versuch



$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	53.24	—
8	52.84	0.178
55	50.81	0.138
376	41.63	0.115

Durch die Erhöhung der Elektrolytkonzentration ist die Geschwindigkeit auf ungefähr den hundertsten Teil des ursprünglichen Betrages zurückgegangen (Versuch 23 und 26). Die Potenz, nach welcher  $[E]$  verzögernd wirkt, berechnet sich aus Versuch 25 und 26 zu ungefähr 3. Es ist dies die gleiche Potenz, nach welcher Jodion nach Zeitgesetz  $B$  verzögert. Versuch 24 und 25 lehren, daß  $0.5\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $1\text{NaNO}_3$  nahezu gleich stark verzögern. Ein Mol eines binären Elektrolyten verzögert also ebenso stark wie ein halbes Mol eines ternären. Das gleiche ließ sich ja auch bezüglich der beschleunigenden Wirkung der Elektrolyte bei den Hypohalogenitreaktionen konstatieren. Endlich lehren alle Versuche, daß die Konstanten zweiter Ordnung mit zunehmender Elektrolytkonzentration ein stärkeres Gefälle bekommen, was besonders deutlich hervortritt, wenn man auf die verschiedenen Bruchteile, zu welchen die einzelnen Reaktionen messend verfolgt wurden, Bedacht nimmt. Indem also Elektrolyte verzögern, erhöhen sie die Potenz  $z$  der Trijodionkonzentration, d. h. sie führen das Zeitgesetz  $C$  herbei. Es zeigt sich auch hier der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Zeitgesetz.

## Versuchsreihe



$t = 21.3.$

## 27. Versuch

$a = 0, b = 0.05, c = 0.05$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	8.82	—
3	3.33	623
9	0.93	861

## 28. Versuch

$a = 3, b = 0.05, c = 0.05$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	27.06	—
8	11.21	65.3
10	6.65	61.2
16	4.16	56.3



## 29. Versuch

$$a = 3, b = 0.1, c = 0.05$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	9.61	—
3	4.37	416
5	2.18	460
6	1.35	470

## 30. Versuch

$$a = 3, b = 0.05, c = 0.1$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	44.15	—
6	34.70	10.28
25	19.68	8.80
50	11.64	7.02

Aus den Versuchen berechnen sich die Potenzen  $x$  und  $y$  zu  $x = 2.8$  und  $y = 2.7$ . Vergleicht man diese Werte mit den für das Zeitgesetz  $B$  wahrscheinlichen ( $x < 1.8$  und  $y < 3.3$ ), so hat es den Anschein, als ob Elektrolyte den Wert von  $x$  erhöhen und den von  $y$  erniedrigen würden. Es gibt dies Veranlassung — ganz analog wie bei der Hypohalogenitreaktion — für das Zeitgesetz  $B$  der Reaktion (4) zwei Formen anzunehmen, von welchen die eine ( $B$ ) für elektrolytfreie, die andere ( $B'$ ) für elektrolythaltige Lösungen Gültigkeit besitzt. Das Zeitgesetz  $B$  würde dann lauten:

$$\frac{-d[J'_3]}{d\theta} = \frac{[OH']^{x < 1.8}}{[J']^{y < 3.3}} K_b [J'_3]^2 \quad (B)$$

und das Zeitgesetz  $B'$

$$\frac{-d[J'_3]}{d\theta} = \frac{[OH']^{x < 1.8}}{[J']^{y < 3.3} + f([E])} K'_b [J'_3]^2 \quad (B')$$

$f([E])$  wäre eine Funktion, die positive Werte besitzt und mit zunehmender Elektrolytkonzentration im allgemeinen wächst.

Für  $[E] = 0$  wird  $f([E]) = 0$ ,  $K'_b = K_b$  und das Zeitgesetz  $B'$  geht in das Zeitgesetz  $B$  über.

Es ist klar, daß bei dieser Gestalt des Zeitgesetzes  $B'$  die Wirkung eines Elektrolytzusatzes sich auch darin äußern muß, daß sie die nach Formel  $B$  berechnete Potenz  $y$  erniedrigt.

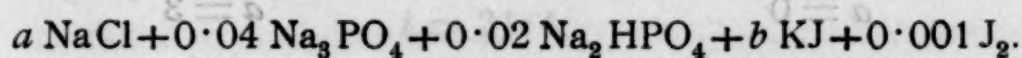
Die Erhöhung von  $x$  und  $z$  wäre dann darauf zurückzuführen, daß die durch die Elektrolytwirkung verursachte Verlangsamung der Jodatbildung die Bedingungen herbeiführt, unter welchen das Zeitgesetz  $C$

$$\frac{-d[J'_3]}{d\theta} = \frac{[OH']^{x > 3.5}}{[J']^{y > 5.6}} K_c [J'_3]^z \approx 3 \quad (C)$$



in Wirksamkeit tritt. Nachdem aber  $y$  nach Zeitgesetz  $C$  ein höherer Wert zukommt als nach Zeitgesetz  $B$  und Elektrolyte zufolge Verlangsamung der Geschwindigkeit auf den Verlauf nach Zeitgesetz  $C$  hinwirken, so kann unter Umständen ein Elektrolytzusatz es auch mit sich bringen, daß der nach Formel  $B$  berechnete Wert von  $y$  gegenüber dem in elektrolyt- armer Lösung gefundenen Wert von  $y$  erhöht erscheint. Die folgenden Versuche erhärten das Gesagte.

## Versuchsreihe



$$t = 21.5.$$

## 31. Versuch

$$a = 0, b = 0.1$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	9.65	—
1	7.10	372
5	3.22	339
10	1.49	361

## 32. Versuch

$$a = 0, b = 0.2$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	14.88	—
3	10.04	108
8	5.56	100
20	2.55	106

## 33. Versuch

$$a = 1.5, b = 0.1$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	14.88	—
2	10.88	123
6	6.20	116
20	2.63	109

## 34. Versuch

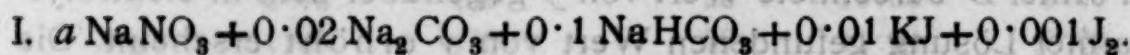
$$a = 1.5, b = 0.2$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	18.39	—
7	15.04	17.3
17	10.79	15.4
60	5.72	13.4

Aus Versuch 31 und 32 berechnet sich  $y = 1.8$ , aus 33 und 34 ergibt sich die Potenz von  $[J']$  zu  $y = 2.8$ . Die außerordentlich verwickelte und unklare Sachlage wird also durch die Annahme eines Zeitgesetzes  $B'$ , das dem Zeitgesetze  $B$  genau so gegenübersteht wie das Zeitgesetz  $A'$  dem Zeitgesetze  $A$ , und durch die weitere Annahme, daß die durch die Elektrolytwirkung bedingte Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Herbeiführung der Bedingungen, unter welchen das Zeitgesetz  $C$  in Wirksamkeit tritt, hinwirkt, vollkommen übersehbar.

Die folgenden Versuche zeigen endlich die Wirkung der Elektrolyte bei wechselnden Konzentrationen von Hydroxylion und Jodion.

### Versuchsreihen:



$$t = 21.4.$$

#### 35. Versuch

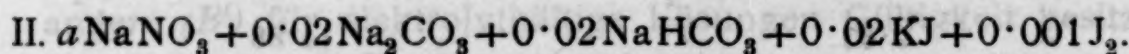
$$a = 0$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	21.55	—
242	12.07	1.51
277	9.15	0.95

#### 36. Versuch

$$a = 3$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	22.06	—
240	21.03	0.092
277	20.20	0.071



$$t = 21.4.$$

#### 37. Versuch

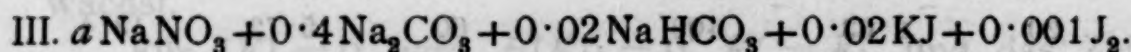
$$a = 0$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	21.59	—
10	19.48	5.02
81	12.30	3.70
388	5.80	2.35

#### 38. Versuch

$$a = 3$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	22.56	—
9	22.37	0.428
112	21.34	0.193
505	18.48	0.144



$$t = 21.4.$$

#### 39. Versuch

$$a = 0$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	3.72	—
2	2.05	1100 <sup>1</sup>
5	0.94	1300
10	0.47	1200

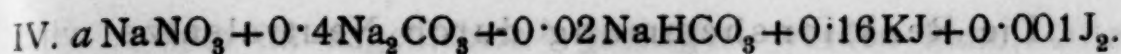
#### 40. Versuch

$$a = 3$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	10.64	—
2	7.16	228
6	3.83	202
18	1.64	194

<sup>1</sup> Die letzten zwei Ziffern haben nur Stellenwertsbedeutung.





$$t = 21.4.$$

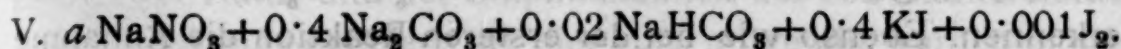
41. Versuch

42. Versuch

$$a = 0$$

$$a = 3$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	20.77	—	—	21.00	—
103	17.28	0.94	101	20.44	0.13
255	12.85	0.78	255	19.87	0.06



$$t = 21.4.$$

43. Versuch

44. Versuch

$$a = 0$$

$$a = 3$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	19.30	—	—	19.71	—
134	18.95	0.07	130	19.30	0.08
444	18.63	0.02	444	18.98	0.02

## Übersicht 2.

Versuch	$10^4 [\text{OH}^-]$	$[\text{J}^-]$	$10^4 k_2$	$10^4 k_2^*$	$\frac{k_2}{k_2^*}$
35 und 36	0.33	0.01	1.51	0.092	16
37 > 38	1.7	0.02	5.02	0.428	12
39 > 40	33	0.02	1100	228	5
41 > 42	33	0.16	0.94	0.13	7
43 > 44	33	0.40	0.07	0.08	1

Aus den Versuchen läßt sich, obwohl ihr Ergebnis am ersten Blick unklar erscheinen mag, nach einiger Überlegung folgendes herauslesen:

Die verzögernde Wirkung der Elektrolyte ist um so erheblicher, 1. je geringer die Geschwindigkeit, 2. je kleiner die Jodionkonzentration ist.

\*  $k_2^*$  der Koeffizient der bei Gegenwart von  $\text{NaNO}_3$  verlaufenden Reaktion.



Die Reaktionshemmung durch Neutralsalze wird nach dem Gesagten dann am merklichsten hervortreten, wenn die geringe Geschwindigkeit der Jodatbildung nicht durch ein großes  $[J']$ , sondern durch ein kleines  $[OH']$  bedingt ist. Sie muß ferner bei großem  $[OH']$  und großem  $[J']$  ihr Minimum, bei kleinem  $[OH']$  und kleinem  $[J']$  ihr Maximum besitzen.

Alle diese Erscheinungen lassen unleugbar einen Zusammenhang zwischen den Reaktionen  $J'_3 \rightarrow JO'_3$  und  $JOH \rightarrow JO'_3$  erkennen. Ebenso wie bei der ersteren Reaktion die Annahme notwendig ist, daß alle die Geschwindigkeit hemmenden Momente auf die Herbeiführung der Bedingungen, unter welchen ein neues Zeitgesetz (Zeitgesetz C) gültig wird, hinwirken, besteht auch bei der letzteren Reaktion die Berechtigung der Annahme, daß bei großem  $[OH']$  und kleinem  $[J']$  ein anderes Zeitgesetz in Wirksamkeit tritt, welches wir, da wir es vorläufig noch nicht kennen, als Zeitgesetz X bezeichnen wollen. Der Gültigkeitsbereich des letzteren ist bei den Hypojoditen weniger leicht zugänglich als bei den Hypobromiten. Bei den Hypochloriten ist das Zeitgesetz X offenbar das dominierende. Die Zeitgesetze C und X treten vornehmlich bei kleiner Halogenionkonzentration und bei solchen Alkalinitäten hervor, bei welchen die Elektrolyte ihre maximale Wirkung zeigen. Bei der Reaktion  $J'_3 \rightarrow JO'_3$  sind dies die möglichst sauren, bei der Reaktion  $JOH \rightarrow JO'_3$  die stark alkalischen Lösungen. Es ist darum auch zu erwarten, daß ebenso wie zwischen den Mechanismen der Zeitgesetze A und B, welche Mechanismen später noch näher erörtert werden, auch zwischen den Mechanismen der Zeitgesetze C und X ein enger Zusammenhang besteht.

Die kinetischen Versuche über die Reaktionen  $JOH \rightarrow JO'_3$  und  $J'_3 \rightarrow JO'_3$  lehren, daß Elektrolyte eine ähnliche (wenn auch merklich schwächere) Wirkung äußern wie die Jodide. Die Sache liegt demnach analog wie bei der Jod-Stärkereaktion, deren Empfindlichkeit sowohl durch Jodide,<sup>1</sup> als auch durch

<sup>1</sup> F. Mylius, Berichte der deutschen chem. Ges., 20 (1887), 688.

Elektrolyte im allgemeinen<sup>1</sup> gesteigert werden kann. Ohne Wirkung sind nach J. Pinnow<sup>2</sup> Nichtelektrolyte, wie denn überhaupt der Grad der elektrolytischen Dissoziation der angewandten Salze von Einfluß zu sein scheint. Nach den quantitativen Untersuchungen von E. W. Washburn<sup>3</sup> sind äquivalente Mengen verschiedener Salze auch in bezug auf ihre Wirkung bei der Stärkereaktion einander äquivalent.

Die vorliegenden Untersuchungen haben auch zur Frage nach der Natur und der Empfindlichkeit der Jod-Stärkereaktion einige Beiträge geliefert, die hier kurz mitgeteilt werden mögen.

1. Die Empfindlichkeit der Jod-Stärkereaktion nimmt mit wachsender Jodionkonzentration zu, bei sehr hoher Jodidkonzentration nimmt sie aber zufolge Bildung der roten Jodstärke ab (F. Mohr<sup>4</sup>). Im Einklang mit Meineke und Washburn konnte konstatiert werden, daß auch bei sehr großer Elektrolytkonzentration die Verfärbung der Jodstärke eintritt, wodurch die Empfindlichkeit der Reaktion eine geringere wird (Verfärbung der Jodstärke einerseits durch Jodide, andererseits durch Elektrolyte).

2. Das Reaktionsgemisch  $0.1 \text{ NaOH} + 1 \text{ KJ} + 0.005 \text{ J}_2$ , in welchem lediglich die Reaktion  $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$  verläuft, gab nach 90 Minuten die Stärkereaktion nur mehr andeutungsweise. Eine zu Anfang der Reaktion mit Stärke versetzte Probe war nach 17 Stunden noch tief dunkelblau. Ein Stärkezusatz vermag also das Jod vor dem Angriff durch Alkali zu schützen (kinetische Hemmung der Reaktion  $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$  durch Stärke).

3. Je eine Probe der Reaktionsgemische 20 (ohne Elektrolytzusatz) und 21 und 22 (mit Elektrolytzusatz) wurde zu Beginn der Reaktion mit Stärkelösung versetzt. Die Probe 20 war nach 10 Stunden kaum mehr gefärbt, während die Proben 21

<sup>1</sup> C. Meineke, Chem. Zeitung, 18 (1894), 157.

<sup>2</sup> Zeitschr. analyt. Chemie, 41 (1902), 485.

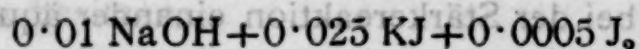
<sup>3</sup> Journ. Amer. Chem. Soc., 30 (1908), 31.

<sup>4</sup> Lehrbuch der Titrimethode; vgl. auch F. E. Hale, Amer. chem. Journ., 28 (1902), 438; Zeitschr. anorgan. Chemie, 31 (1902), 100; L. W. Andrews und H. M. Goettsch, Journ. Amer. Chem. Soc., 24 (1902), 865; L. W. Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc., 31 (1909), 1035; W. Harrison, Chem. Zeitung, 34 (1910), 1264.



und 22 nach 48 Stunden noch dunkelbau waren. Neutralsalze vermögen daher (ähnlich, nur weniger gut wie KJ) die Jodstärke vor dem Angriff durch Alkali zu schützen (kinetische Hemmung der Reaktion Jodstärke  $\rightarrow$  Jodat einerseits durch Jodide, andererseits durch Elektrolyte).

#### 4. Das Reaktionsgemisch



gab die »Jodkaliumprobe« und mit Stärke Jodreaktion. Es befand sich daher  $\text{J}_3'$  neben  $\text{JOH}$  im Gleichgewichte. Wurde eine Probe des Gemisches mit Stärke versetzt, so zeigte sich

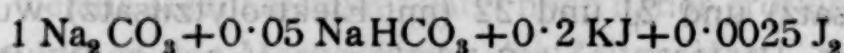
a) daß die Blaufärbung sehr stark mit der Konzentration der Stärke zunahm,

b) daß die Blaufärbung mit der Zeit allmählich intensiver wurde und schließlich ein Maximum erreichte.

Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Erscheinung ist die, daß Stärke einen Teil des nach dem Gleichgewichte  $\text{J}_2 + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{JOH} + \text{J}'$  umgesetzten Jodes mit meßbarer Geschwindigkeit rückzuverwandeln vermag (statische Verschiebung des Gleichgewichtes  $\text{J}_2 + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{JOH} + \text{J}'$  nach der Jodseite durch Stärke im Sinne der Massenwirkung, welche Verschiebung mutmaßlich schon von Schönbein beobachtet wurde).

#### Der Einfluß der Temperatur.

##### Versuchsreihe



##### 45. Versuch

$$t = 14.3$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	52.26	—	—
10	48.31	1.56	0.0313
12	44.67	1.40	0.0303
22	39.47	1.34	0.0320
23	35.51	1.23	0.0330
32	31.35	1.17	0.0351

##### 46. Versuch

$$t = 32.7$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	18.55	—	—
5	8.56	126	10.7
6	5.38	115	17.4
7	3.72	119	27.0
8	2.90	95	29.1
14	2.08	97	40.1



Die Geschwindigkeit der Jodatbildung nimmt mit der Erhöhung der Temperatur außerordentlich zu. Aus den Maximalwerten von  $k_2$ , welche Koeffizienten für beide Reaktionen bessere Konstanz zeigen, berechnet sich der Temperaturkoeffizient zu

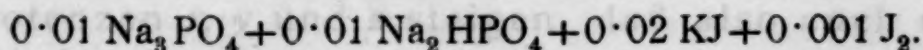
$$\tau = 10 \cdot 9.$$

Es ist dies vielleicht der größte Temperaturkoeffizient, der bisher beobachtet werden konnte (aus den Maximalwerten der Koeffizienten  $k_3$  würde sich  $\tau$  sogar zu  $45 \cdot 9$  berechnen). Vergleicht man den Gang der Koeffizienten unter Bedachtnahme auf den Bruchteil des Ablaufes, zu welchem die beiden Reaktionen verfolgt wurden, so zeigt sich, daß die Reaktion des Versuches 46 noch wesentlich nach der zweiten Ordnung verläuft, während sich die Reaktion des Versuches 45 schon sehr der Reaktion dritter Ordnung nähert.

Wie alle Momente, welche auf die Geschwindigkeit hemmend wirken, bedingt also auch die Erniedrigung der Temperatur die Herbeiführung der Bedingungen, unter welchen das Zeitgesetz *C* in Wirksamkeit tritt.

Die Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze *B* und *C*, welche wir mit  $\tau_b$  und  $\tau_c$  bezeichnen wollen, liegen nach obigen Versuchen um 10 herum. Sie lassen sich noch näher eingrenzen, wenn wir den Einfluß der Temperatur einerseits auf die rasche, andererseits auf die langsame Reaktion untersuchen.

#### Versuchsreihe



#### 47. Versuch

#### 48. Versuch

$t = 15 \cdot 1$			$t = 21 \cdot 7$		
$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	13·70	—	—	10·68	—
5	6·85	146	2	6·76	272
8	3·84	143	5	3·61	258
14	2·14	148	14	1·50	278

Aus den Integrationsmittelwerten von  $k_2$  der beiden Versuche berechnet sich  $\tau = 2 \cdot 6$ . Die Reaktionsgemische beider

Versuche zeigten sowohl die Stärkereaktion als auch die Jodkaliumprobe. In den Reaktionsgemischen war also  $\text{JOH}$  neben  $\text{J}_3'$  im analytisch meßbaren Gleichgewichte. Es ist klar, daß der ermittelte Temperaturkoeffizient zwischen dem des Zeitgesetzes  $A$  ( $\tau_a = 2 \cdot 1$ ) und dem des Zeitgesetzes  $B$  liegen muß

$$\tau_a = 2 \cdot 1 < 2 \cdot 6 < \tau_b.$$

Wir haben daher für  $\tau_b$  die Grenzen

$$2 \cdot 6 < \tau_b < 10 \cdot 9.$$

Zur Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf die langsame Reaktion wurden die Versuche 1, 2 und 3 neuerlich, aber bei  $14 \cdot 8^\circ$  ausgeführt.

#### 49. Versuch

wie Versuch 1

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	83.25	—	—
40	80.55	0.101	0.0013
280	68.15	0.081	0.0011

#### 50. Versuch

wie Versuch 2

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	81.15	—	—
30	70.20	0.64	0.0085
261	39.50	0.42	0.0084

#### 51. Versuch

wie Versuch 3.

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$10^4 k_3$
—	83.60	—	—
50	82.55	0.030	0.00036
308	77.95	0.023	0.00029

#### Übersicht 3.

$t = 24 \cdot 6$ Versuch	$10^4 k_2$ Max.	$10^4 k_3$ Max.	Aus $k_2$			Aus $k_3$		
			$x$	$y$	$\tau$	$x$	$y$	$\tau$
1	2.04	0.046			21.6			37.9
2	8.87	0.52			14.6			66.6
3	0.60	0.011	2.1	3.9	20.9	3.5	5.6	32.5



t=14.8 Versuch	10 <sup>4</sup> k <sub>2</sub> Max.	10 <sup>4</sup> k <sub>3</sub> Max.	Aus k <sub>2</sub>			Aus k <sub>3</sub>		
			x	y	τ	x	y	τ
49	0.101	0.0013			21.6			37.9
50	0.64	0.0085			14.6			66.6
51	0.030	0.00036	2.7	4.4	20.9	2.7	4.6	32.5

Die Koeffizienten  $k_2$  der Versuche 49 bis 51 zeigen durchwegs ein stärkeres Gefälle als die der Versuche 1 bis 3. Es geht daraus hervor, daß mit der Erniedrigung der Temperatur und Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Wert von  $z$  ein größerer wird. Die aus den  $k_3$ -Werten berechneten Potenzen  $x$  und  $y$  zeigen allerdings bei Versuch 49 bis 51 kleinere Werte als bei Versuch 1 bis 3. Es ist aber zu berücksichtigen, daß zufolge des sehr ungleichen Ablaufes der Reaktionen der beiden Versuchsreihen (zirka 80%, beziehungsweise zirka 10%) die beobachteten Maximalwerte von  $k_3$  von den tatsächlichen Maximalwerten stark abweichen müssen. Dagegen zeigen die aus den Koeffizienten zweiter Ordnung (welch letztere ihr Maximum zu Anfang der Reaktion aufweisen müssen) berechneten Potenzen  $x$  und  $y$  bei Versuch 49 bis 51 deutlich höhere Werte als bei Versuch 1 und 3. Es kann daher zusammenfassend gesagt werden, daß zufolge der Temperaturerniedrigung und der mit letzterer zusammenhängenden Verlangsamung der Reaktion die Werte der Potenzen  $x$ ,  $y$  und  $z$  steigen, daß also auch eine Temperaturerniedrigung den Verlauf der Jodatbildung nach Zeitgesetz C herbeiführt.

Bezüglich des Temperaturkoeffizienten  $\tau_c$  gestattet die Übersicht folgende Schlüsse. Die Übereinstimmung der  $k_2$ -Werte ist bei den Reaktionen mit größter Geschwindigkeit (2 und 50) relativ noch am besten. Aus den Koeffizienten zweiter Ordnung der Versuche 2 und 50 berechnet sich  $\tau_c$  zu 14.6. Mit abnehmender Geschwindigkeit, d. h. mit der Annäherung an das Zeitgesetz C, wird der aus den  $k_2$ -Werten berechnete Temperaturkoeffizient größer. Es ist daher 14.6



die untere Grenze von  $\tau_c$ . Die Konstanz der  $k_3$ -Werte ist bei den langsamsten Reaktionen (Versuch 3 und 51) die beste. Aus den Koeffizienten dritter Ordnung dieser Versuche berechnet sich  $\tau_c$  zu 32·5. Mit zunehmender Geschwindigkeit, d. h. mit der Entfernung von den Bedingungen des Zeitgesetzes C, werden die aus  $k_3$  berechneten  $\tau_c$  größer. Mithin ist 32·5 die obere Grenze von  $\tau_c$ . Wir haben dann folgende Einschließung:

$$14\cdot6 < \tau_c < 32\cdot5.$$

Der Temperaturkoeffizient des Zeitgesetzes C ist also sicher ein ganz ungewöhnlich hoher.

Überblickt man den ganzen Komplex der Erscheinungen, welche sich bei der Jodatbildung in Jodlaugen zeigen, so ergibt sich bezüglich der bei der Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Reaktionen  $J'_3 \rightarrow JO'_3$  und  $JOH \rightarrow JO'_3$  aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge eine auffallende Symmetrie, die am besten nachstehender Übersicht entnommen werden kann.

#### Übersicht 4.

Reaktion $J'_3 + OH' \rightarrow J' + JO'_3$	Reaktion $JOH + OH' \rightarrow J' + JO'_3$
1. Hydroxylion beschleunigt.	1. Hydroxylion verzögert. <sup>1</sup>
2. Jodion verzögert.	2. Jodion beschleunigt.
3. Elektrolyte verzögern.	3. Elektrolyte beschleunigen.
4. Jodide wirken stärker verzögernd als äquivalente Mengen anderer Elektrolyte.	4. Jodide wirken stärker beschleunigend als äquivalente Mengen anderer Elektrolyte.
5. Die verzögernde Wirkung der Elektrolyte nimmt mit wachsender Elektrolytkonzentration im allgemeinen zu, erreicht aber bei kleiner Jodionkonzentration ein Maximum.	5. Die beschleunigende Wirkung der Elektrolyte nimmt mit wachsender Elektrolytkonzentration im allgemeinen zu, erreicht aber bei kleiner Jodionkonzentration ein Maximum.

<sup>1</sup> Die unterschiedlichen Merkmale sind durch Sperrung hervorgehoben.

Reaktion $J'_3 + OH' \rightarrow J' + JO'_3$	Reaktion $JOH + OH' \rightarrow J' + JO'_3$
<p>6. Der verzögernde Einfluß der Elektrolyte ist um so erheblicher, je kleiner die Jodionkonzentration und je saurer die Lösung ist.</p> <p>7. Der Temperaturkoeffizient ist abnorm groß.</p> <p>8. Bei großer Geschwindigkeit, d. h. bei großer Hydroxylion- und kleiner Jodionkonzentration, besteht das Zeitgesetz <i>B</i> zu Recht</p> $\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = \frac{[OH']^x < 1.8}{[J']^y < 3.3} K_b [J'_3]^2.$ <p>Letzteres gilt streng nur für elektrolytfreie Lösungen.</p> <p>9. Für elektrolythältige Lösungen ist das Zeitgesetz <i>B</i> durch das empirische Zeitgesetz <i>B'</i> zu ersetzen:</p> $\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = \frac{[OH']^x < 1.8}{[J']^y < 3.3 + f(E)} K'_b [J'_3]^2.$ <p>10. Die Form des letzteren bringt es mit sich, daß bei Gegenwart von Elektrolyten die nach der Formel <i>B</i> berechnete Potenz von <math>[J']</math> erniedrigt erscheint.</p> <p>11. Alle Momente, welche die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern, führen die Bedingungen herbei, unter welchen ein neues Zeitgesetz <i>C</i> in Wirksamkeit tritt:<sup>2</sup></p> $\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = \frac{[OH']^x > 3.5}{[J']^y > 5.6} K_c [J'_3]^z \approx 3.$	<p>6. Der beschleunigende Einfluß der Elektrolyte ist um so erheblicher, je kleiner die Jodionkonzentration und je alkalischer die Lösung ist.</p> <p>7. Der Temperaturkoeffizient ist klein, aber noch normal.<sup>1</sup></p> <p>8. Bei großer Geschwindigkeit, d. h. bei kleiner Hydroxylion- und großer Jodionkonzentration, besteht das Zeitgesetz <i>A</i> zu Recht</p> $\frac{-d[JOH]}{d\vartheta} = \frac{[J']}{[OH']} K_a [JOH]^2.$ <p>Letzteres gilt streng nur für elektrolytfreie Lösungen.</p> <p>9. Für elektrolythältige Lösungen ist das Zeitgesetz <i>A</i> durch das empirische Zeitgesetz <i>A'</i> zu ersetzen:</p> $\frac{-d[JOH]}{d\vartheta} = \frac{[J'] + f(E)}{[OH']} K'_a [JOH]^2.$ <p>10. Die Form des letzteren bringt es mit sich, daß bei Gegenwart von Elektrolyten die nach Formel <i>A</i> berechnete Potenz von <math>[J']</math> erniedrigt erscheint.</p> <p>11. Alle Momente, welche die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern, führen die Bedingungen herbei, unter welchen ein neues Zeitgesetz <i>X</i> in Wirksamkeit tritt:<sup>2</sup></p> <p>Zeitgesetz <i>X</i> = ?</p>

<sup>1</sup> Hingegen zeigt bereits die analoge Reaktion  $BrOH + OH' \rightarrow Br' + BrO'_3$  einen abnorm kleinen Temperaturkoeffizienten (1.7).

<sup>2</sup> Bei der Reaktion  $J'_3 \rightarrow JO'_3$  ist das Gesagte für die Erhöhung von  $[J']$  und  $[E]$  und für die Erniedrigung von  $[OH']$  und der Temperatur, bei der Reaktion  $JOH \rightarrow JO'_3$  bisher nur für die Erniedrigung von  $[J']$  und Erhöhung von  $[OH']$  erwiesen.



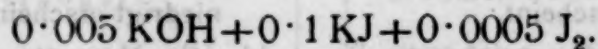
### Das Zeitgesetz B.

Den auf die Aufdeckung des Zeitgesetzes B abzielenden, zunächst angestellten Versuchen lag folgender Gedankengang zugrunde. Die Ermittlung der Potenzen  $x$ ,  $y$  und  $z$  wird durch die Elektrolytwirkung erschwert, weshalb letztere nach Möglichkeit verringert werden muß. Die Bedingungen, unter welchen die Jodatbildung nach Zeitgesetz B erfolgt, sind die der raschen Reaktionen. Man erreicht sie, wenn man entweder  $[\text{OH}']$  und  $[\text{J}']$  klein oder  $[\text{OH}']$  und  $[\text{J}']$  groß wählt.<sup>1</sup> Im ersteren Falle ist die Elektrolytwirkung eine erhebliche, im zweiten eine geringe. Es wurde daher den letzteren Bedingungen der Vorzug gegeben. Alle die raschen Reaktionen waren nur meßbar, wenn  $[\text{J}_3']$  entsprechend klein angenommen wurde. Die kleine Jodkonzentration verursacht große Analysenfehler, wenn nicht die Bestimmungen in großen Flüssigkeitsproben vorgenommen werden. Es wurde darum von den Reaktionsgemischen Mengen bis zu 10 l hergestellt und für die einzelnen Bestimmungen 200 bis 1000  $\text{cm}^3$  verwendet.

### Versuchsreihe

$$t = 21 \cdot 3.$$

### 52. Versuch

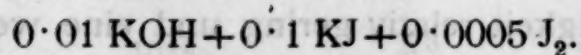


$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	9.612	—
11	7.445	27.5
12	6.118	24.3
20	4.904	20.2
51	3.462	16.7
180	1.164	13.8

<sup>1</sup> Würde man die rasche Reaktion durch ein großes  $[\text{OH}']$  und ein kleines  $[\text{J}']$  herbeiführen, so würde man in den Existenzbereich von JOH gelangen, was natürlich vermieden werden mußte.



## 53. Versuch



$\Delta \theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	8.874	—
10	4.926	90.3
10	3.420	89.4
16	2.334	85.0
32	1.415	87.0

## 54. Versuch

wie Versuch 53 + 1 NaNO<sub>3</sub>

$\Delta \theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	7.894	—
6	5.140	113
10	3.303	108
20	1.946	106
31	1.217	99

## 55. Versuch

wie Versuch 53 + 3 NaNO<sub>3</sub>

$\Delta \theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	8.339	—
7	4.641	137
9	2.962	136
17	1.789	130
30	1.063	127

Die Koeffizienten von 52 zeigen ein merkliches Gefälle, das Reaktionsgemisch ist den Bedingungen nahe, unter welchen Zeitgesetz *C* merklichen Einfluß ausübt. Es war daher [OH'] zu erhöhen (Versuch 53). Die Werte des Versuches 53 zeigen zwar schon Konstanz, doch ergab die Lösung die Jodkaliumprobe. Es war also JOH zugegen. Die Gegenwart von unterjodiger Säure erhellt auch aus der beschleunigenden Wirkung der Elektrolyte. Man hat also auch in der Elektrolytwirkung einen Indikator, der das Vorhandensein von JOH anzeigt. Die Versuchsreihe tut dar, daß der Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes *B* bei großem [OH'] und großem [J'] ein äußerst engumgrenzter ist. Bei großer Hydroxylionkonzentration gelangt man demnach mit wachsender Jodionkonzentration aus dem Bereich des Zeitgesetzes *A* über den Bereich des Zeitgesetzes *B* sehr rasch in das Gebiet des Zeitgesetzes *C*.

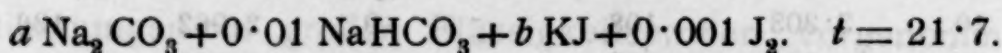
Dieser Sachverhalt ist nicht überraschend. Wir haben ja als Ursache des Zeitgesetzwechsels  $B \rightarrow C$  die Änderung der Geschwindigkeit erkannt. Weil  $y > x$ , wird die Geschwindigkeit durch [J'] mehr beeinflußt als durch [OH']. Zuzufolge der bei

unseren Versuchen notwendig großen Jodionkonzentration ist die Geschwindigkeit relativ gering und eine weitere Verringerung derselben muß den Verlauf nach Zeitgesetz C herbeiführen.

Es wurde darum zu Versuchen mit kleinem  $[\text{OH}']$  und kleinem  $[\text{J}']$  übergegangen. Der Elektrolyteinfluß ist in diesem Falle erheblich und um ihn nach Möglichkeit zu eliminieren, mußte mit möglichst salzarmen Lösungen gearbeitet und für die Elektrolytwirkung eine Korrektur angebracht werden.

Es wurde von schwach alkalischen Lösungen ausgegangen und die Alkalinität bis zum Auftreten konstanter  $k_2$ -Werte allmählich vergrößert.

#### Versuchsreihe



##### 56. Versuch

$$a = 0.01, b = 0.01$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	16.27	—
10	12.27	20.0
36	7.76	13.2
203	3.45	7.9

##### 57. Versuch

$$a = 0.02, b = 0.01$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	12.60	—
5	7.99	91.6
10	4.99	75.2
22	3.01	59.9

##### 58. Versuch

$$a = 0.04, b = 0.01$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	10.54	—
2	6.21	331
6	2.88	310
13	1.41	278

##### 59. Versuch

$$a = 0.04, b = 0.02$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	16.39	—
8	8.69	67.6
10	5.84	56.2
44	2.50	52.0

Die Geschwindigkeit des Versuches 58 liegt bereits an der Grenze der Meßbarkeit und dennoch ist die Konstanz der  $k_2$ -Werte keine befriedigende. Es war daher  $[\text{OH}']$  noch weiter zu vergrößern, dann mußte, um die Reaktion meßbar zu erhalten, auch  $[\text{J}']$  erhöht werden (Versuch 59).



## 60. Versuch

$a = 0.1, b = 0.02$

$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	7.77	—
2	5.20	318
6	2.64	311
20	0.99	316

## 61. Versuch

$a = 0.2, b = 0.02$

$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	6.05	—
2	3.17	751
6	1.29	766
11	0.66	673

## 62. Versuch

$a = 0.2, b = 0.04$

$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	13.80	—
3	8.79	138
7	4.96	126
27	1.98	112

Die Konstanz der  $k_2$ -Werte der letzten drei Versuche, deren Lösungen nach der Jodkaliumprobe frei von JOH waren, ist eine befriedigende. Aus den Integrationsmittelwerten der drei Versuche (315, 710 und 117) berechnen sich für die Potenzen von  $[OH']$  und  $[J']$  die Werte

$x = 1.17.$

$y = 2.60.$

Um den Einfluß der Elektrolyte auf die Werte von  $x$  und  $y$  zu untersuchen, wurden die Versuche 60, 61 und 62 bei Gegenwart von 1  $\text{NaNO}_3$  wiederholt.

## 63. Versuch

wie Versuch 60

$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	12.89	—
3	8.13	151
6	4.87	137
20	2.23	122

## 64. Versuch

wie Versuch 61

$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	5.42	—
2	3.53	494
7	1.62	477
12	0.83	490

## 65. Versuch

wie Versuch 62

$\Delta t$	$c$	$10^4 k_2$
—	14.26	—
3	10.09	96.6
15	4.44	84.1
30	2.21	75.8



Elektrolyte verzögern, ein Zeichen, daß der Bleichsauerstoff wesentlich in Form von Jod zugegen ist. Ferner zeigen die Koeffizienten von 63 und 65 gegenüber den korrespondierenden in elektrolytarmer Lösung ein stärkeres Gefälle, was wieder dafür spricht, daß Elektrolyte, indem sie verzögern, den Verlauf nach Zeitgesetz C herbeiführen. Berechnet man aus den gefundenen Maximalwerten die Potenzen von  $[\text{OH}']$  und  $[\text{J}']$ , so erhält man

$$x = 1.71,$$

$$y = 2.35.$$

Vergleicht man diese Werte mit den in salzarmen Lösungen gefundenen ( $x = 1.17$  und  $y = 2.60$ ), so ergibt sich, daß Elektrolyte den Wert von  $x$  erhöhen und den von  $y$  erniedrigen. Wir haben daher für »elektrolytfreie Lösungen«

$$x < 1.17,$$

$$y > 2.60.$$

Berücksichtigen wir noch die schon früher gefundenen Grenzen  $x < 1.8$  und  $y < 3.3$ , so können wir für elektrolytfreie Reaktionsgemische die abgerundeten Werte

$$x = 1,$$

$$y = 3,$$

$$z = 2$$

annehmen, welche Werte die größte Wahrscheinlichkeit für sich haben. Das Zeitgesetz B lautet daher

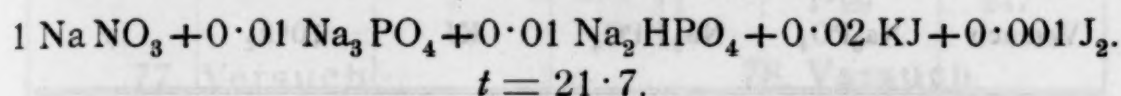
$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\theta} = \frac{[\text{OH}']}{[\text{J}']^3} K_b [\text{J}'_3]^2.$$

Um ganz sicher zu gehen, wurde noch zur Ermittlung von  $x$  und  $y$  von Lösungen ausgegangen, in denen sich  $\text{J}'_3$  neben  $\text{JOH}$  im analytisch meßbaren Gleichgewichte befand und die Konzentration von  $\text{OH}'$  schrittweise verringert, beziehungsweise die von  $\text{J}'$  schrittweise erhöht. Es wurde ferner festgestellt, bei welchen Reaktionsgemischen die Jodkaliumprobe eben nicht mehr eintrat, wobei sich zeigte, daß dieser Punkt mit dem

zusammenfiel, wo die  $k_2$ -Werte ein Gefälle anzunehmen begannen. Es muß daraus geschlossen werden, daß der Konzentrationsbereich, innerhalb welchen die Jodatbildung lediglich nach Zeitgesetz  $B$  erfolgt, keinesfalls ein weiter ist.

Ausgegangen wurde von Versuch 48. Daß sich in der Lösung dieses Versuches JOH vorfindet, zeigt auch die Beschleunigung der Reaktion durch Elektrolyte.

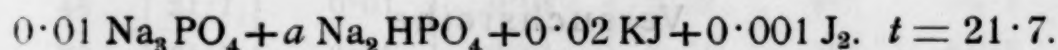
## 66. Versuch



$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	7.08	—
3	3.89	386
7	1.88	392
12	1.00	390

Zufolge des Elektrolytzusatzes ist der Koeffizient von 278 (Versuch 48) auf 392 (Versuch 66) gestiegen. Nach der in der dritten Abhandlung gegebenen Formel berechnet sich der Koeffizient von  $[E]$ , in guter Übereinstimmung mit dem seinerzeitigen Befund ( $e = 0.01$ ), zu  $e = 0.008$ .

## Versuchsreihe



## 67. Versuch

$$a = 0.02$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	8.10	—
2	5.06	371
7	2.26	350
20	0.81	396

## 68. Versuch

$$a = 0.04$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	8.89	—
6	3.00	368
6	1.84	350
12	1.03	356

## 69. Versuch

$$a = 0.08$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	8.94	—
5	4.29	242
10	2.17	228
22	0.95	269

## 70. Versuch

$$a = 0.12$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	11.29	—
8	4.83	148
12	2.76	129
27	1.42	127



## 71. Versuch

$$a = 0.16$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	13.39	—
9	6.48	88.5
15	3.73	75.8
30	2.08	70.9

## Übersicht 5.

Versuch	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	KJ	$10^4 k_2$	$x$
48	0.01	0.01	0.02	273	—
67	0.01	0.02	0.02	383	-0.5
68	0.01	0.04	0.02	358	+0.3
69	0.01	0.08	0.02	254	+0.5
70	0.01	0.12	0.02	148	+1.3
71	0.01	0.16	0.02	88	+1.8

Die Jodkaliumprobe trat zuletzt bei Versuch 69 auf. Wir haben dann, in guter Übereinstimmung mit unserem bisherigen Ergebnis ( $x = 1$ ):

$$0.5 < x < 1.3.$$

## Versuchsreihe

$$0.01 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + a \text{ Na}_2\text{HPO}_4 + b \text{ KJ} + 0.001 \text{ J}_2. \quad t = 21.7.$$

## 72. Versuch

$$a = 0.01, b = 0.01$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	10.90	—
2	7.27	229
6	3.74	216
13	1.59	278

## 73. Versuch

$$a = 0.01, b = 0.04$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	11.34	—
3	6.69	204
6	3.77	193
20	1.53	194

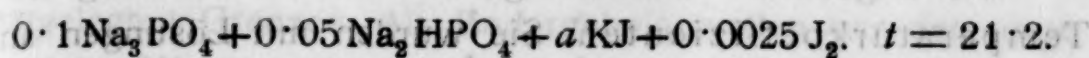
## 74. Versuch

$$a = 0.02, b = 0.05$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	14.61	—
5	7.53	129
10	3.98	118
20	2.12	110



## Versuchsreihe



75. Versuch

$$a = 0.15$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	10.41	—
3	4.31	453
9	1.42	524

76. Versuch

$$a = 0.2$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	13.59	—
2	8.33	232
5	4.34	221
11	1.99	247

77. Versuch

$$a = 0.25$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	23.55	—
3	12.31	129
5	6.99	124
10	3.84	117

78. Versuch

$$a = 0.3$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	26.41	—
7	11.01	75.7
11	5.88	72.0
20	3.29	66.9

## Übersicht 6.

Versuch	$t$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	KJ	$10^4 k_2$	$y$
72	21.7	0.01	0.01	0.01	256	—
48	21.7	0.01	0.01	0.02	273	-0.1
73	21.7	0.01	0.01	0.04	195	+0.5
67	21.7	0.01	0.02	0.02	383	—
74	21.7	0.01	0.02	0.05	129	+1.2
75	21.2	0.1	0.05	0.15	507	—
76	21.2	0.1	0.05	0.20	238	+2.62
77	21.2	0.1	0.05	0.25	129	+2.64
78	21.2	0.1	0.05	0.30	76	+2.92

Die Grenze lag zwischen Versuch 77 und 78. Wir haben daher

$$2.64 < y < 2.92.$$

Zufolge der Elektrolytwirkung wird  $y$  etwas zu klein gefunden. Für elektrolytfreie Lösungen kann  $y = 3$  gesetzt werden.

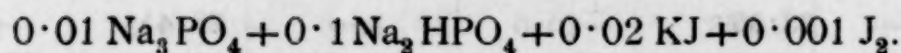
Die folgenden Versuche gelten der Ermittlung des Temperaturkoeffizienten. Sie wurden mit Lösungen an- gestellt, in welchen nach den eben gemachten Erfahrungen die Jodatbildung wesentlich nach Zeitgesetz *B* verläuft.

## 79. Versuch

wie Versuch 60.  $t = 15 \cdot 1$ .

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	15.06	—
8	6.85	99.5
10	4.21	91.5
31	2.01	83.9

## Versuchsreihe



## 80. Versuch

 $t = 24.7$ 

## 81. Versuch

 $t = 20.1$ 

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$	$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	11.58	—	—	13.25	—
3	6.23	247	5	7.53	115
7	3.08	235	10	4.25	103
20	1.30	222	30	1.99	89

## 82. Versuch

 $t = 30.6$ 

$\Delta\theta$	$c$	$10^4 k_2$
—	7.01	—
2	3.69	642
6	1.50	660
16	0.55	720

## Übersicht 7.

Versuch	$\Delta t$	$\tau_b$ aus den Maximal- werten von $k_2$	$\tau_b$ aus den Integrations- mittelwerten
60 und 79....	21.7—15.1	5.82	6.91
80 » 81....	24.7—20.1	5.27	6.70
82 » 80....	30.6—24.7	6.13	6.66
		5.74	6.76



Die Werte von  $\tau_b$  fallen innerhalb der im vierten Abschnitt festgelegten Grenzen. Als Endergebnis wollen wir den abgerundeten Wert annehmen:

$$\tau_b = 6.$$

Zur Berechnung des für 25° geltenden numerischen Wertes von  $K_b$  des Zeitgesetzes *B* ziehen wir Versuch 80 heran, dessen Temperatur ( $t = 24.7$ ) 25° C. am nächsten liegt. Der Integrationsmittelwert lautet

$$10^4 k_2 = 228.$$

In elektrolytfreien Lösungen würde dieser Wert, was ein Vergleich der Versuche 60 und 63 lehrt, nur um wenig größer ausfallen. Berücksichtigt man die durch den schwachen Gang der Koeffizienten angedeutete Nähe des Zeitgesetzes *C*, welche, was aus dem Späteren hervorgehen wird, eine größere Geschwindigkeit bedingt, so wäre  $k_2$  um wenig zu verringern. Die beiden möglichen Fehler dürften sich ungefähr die Wage halten. Rechnen wir auf absolute Einheiten der Konzentration um, so wird

$$k_{2, \text{neu}} = k_{2, \text{alt}} \times 2 \times 10^4,$$

$$k_2 = 456$$

und für  $t = 25$  und  $\tau_b = 6$

$$k_2 = 481.$$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung

$$K_b = \frac{k_2 [J']^3}{[\text{OH}']}$$

und für  $[J']$  und  $[\text{OH}']$  die Werte des Versuches 80

$$[J'] = 2 \times 10^{-2} \text{ und } [\text{OH}'] = 1.8 \times 10^{-3},$$

so wird  $K_b = 2.15$  oder rund

$$K_b = 2.$$

Für elektrolytfreie Lösungen und 25° C. lautet also das Zeitgesetz *B*

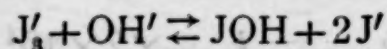
$$\frac{-d[J'_3]}{dt} = 2 \frac{[\text{OH}']}{[J']^3} [J'_3]^2.$$



Der Wert von  $K_b$  ändert sich der Größenordnung nach nicht, wenn er unter Zuhilfenahme des Temperaturkoeffizienten 6 aus den anderen Versuchen, die für  $x$  und  $y$  die ungefähren Werte 1 und 3 ergeben, berechnet wird. Eine über die Größenordnung hinausgehende Genauigkeit darf in Hinblick auf die der Ermittlung von  $K_b$  sich entgegenstellenden Schwierigkeiten gar nicht erwartet werden.

### Mechanismus zum Zeitgesetz B.

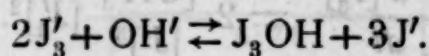
Der abnorme Temperaturkoeffizient, die hohe Reaktionsordnung und namentlich der Umstand, daß die Geschwindigkeit einer potenzierten Konzentration verkehrt proportional ist, machen es wahrscheinlich, daß dem Vorgang, dessen Geschwindigkeit eigentlich gemessen wird, ein sich momentan einstellendes Gleichgewicht vorgelagert ist. Am nächstliegenden ist die Annahme, daß sich aus  $J'_3$  und  $OH'$  sehr rasch  $JOH$  bildet:



und daß die Reaktion, nach welcher  $JOH$  weiterreagiert, für den ganzen Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist.

Vergleichen wir diese Annahme mit der bezüglich des Mechanismus zum Zeitgesetz A gemachten, so ergibt sich, daß von den beiden Formen, in welchen der Bleichsauerstoff in Jodlaugen zugegen sein kann und die miteinander durch das Jod-Hypoioditgleichgewicht verknüpft sind, diejenige Form, die im Reaktionsgemisch zu dem kleineren Anteil vorhanden ist, geschwindigkeitsbestimmend reagiert.

Ebenso wie wir seinerzeit aus reaktionskinetischen Gründen zur Annahme gezwungen waren, daß Jod mit überschüssigem  $JOH$  unter Bildung von  $J_3OH$  zusammentritt, müssen wir auch im vorliegenden Falle die Annahme machen, daß sich  $JOH$  mit überschüssigem Jod unter Bildung von  $J_3OH$  umsetzt. Das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht hat dann die Form



Gemessen wird die Geschwindigkeit

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = k[J_3OH]$$

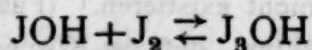
und führen wir in diese Gleichung für  $[J_3OH]$  den Gleichgewichtswert

$$\frac{[J'_3]^2[OH']}{[J_3OH][J']^3} = K$$

ein, so erhalten wir — im Einklang mit dem experimentellen Ergebnis

$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = \frac{k[J'_3]^2[OH']}{K[J']^3} = K_b \frac{[J'_3]^2[OH']}{[J']^3}.$$

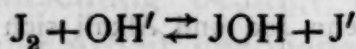
Es geht also auch aus dem Resultat der vorliegenden Arbeit die Wahrscheinlichkeit der Existenz eines dem Trijodiongleichgewicht analogen Gleichgewichtes



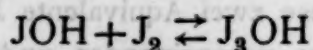
hervor.

Sowohl im Falle der Reaktion  $JOH \rightarrow JO'_3$ , als auch im Falle der Reaktion  $J'_3 + OH' \rightarrow JO'_3$  geht dem langsamen, meßbaren Vorgang die Bildung von  $J_3OH$  nach einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht voraus und der weitere Zerfall von  $J_3OH$  ist für beide Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend. In der Kinetik der Jodlaugen — wenigstens soweit es sich um die Reaktionen handelt, nach welchen die Jodatbildung eine sehr rasche ist — fällt also der »untertrijodigen Säure«<sup>1</sup> eine ganz hervorragende Rolle zu.

Es ist mir eine Ehrenpflicht, mit allem Nachdruck darauf hinzuweisen, daß bereits im Jahre 1862 E. Lenssen und J. Löwenthal<sup>2</sup> die Rolle, die den Gleichgewichten



und



<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und F. Buchta, Chem. Zeitg., 33 (1909), 1184 und 1193.

<sup>2</sup> Journ. prakt. Chemie, 86 (1862), 216.



in den Jodlaugen zufällt, klar erkannt und den Mechanismus der Jodatbildung auf Grund einiger weniger chemisch-analytischer Versuche außerordentlich präzise beschrieben haben.

Ich kann es mir nicht versagen, die hierauf bezugnehmenden Stellen der klassischen Arbeit, deren Schöpfer ihrer Zeit um ungefähr ein halbes Jahrhundert voraus waren, wörtlich wiederzugeben, wobei ich des besseren Verständnisses halber die Äquivalentformeln der Originalabhandlung durch die neueren Formeln ersetze.

Nachdem die Analyse die Existenz der Verbindung  $J_3OH$  ergeben hat, heißt es in der Arbeit von Lenssen und Löwenthal weiter:

»Diese Formel  $J_3OH$ , welche der chemischen Welt auf den ersten Blick vielleicht wenig behagen wird, verliert ihr wunderliches Aussehen gänzlich, wenn man dieselbe etwas genauer ins Auge faßt. Wir sind der Meinung, daß diese Verbindung ihren rationellen Ausdruck hat in der Formel  $JOH \cdot J_2$ . Ohne diese zwei Äquivalente Jod, die durch Chlor zum Teil ersetzt werden können, kann die Verbindung  $JOH$  nicht existieren.<sup>1</sup> (Fußnote: Dennoch beweist das Nichteintreten der Amylonreaktion, daß der Körper  $J_3OH$  nicht aus  $JOH$  und  $J_2$  nebeneinander besteht. Es existiert zwischen  $JOH$  und  $J_2$  ein gewisser Zusammenhang...) Alle Reaktionen lassen sich dann begreifen, indem die Reaktionen des Jods bei Gegenwart dieser Verbindung markiert sind.«

»In saurer sowie in alkalischer Lösung zerfällt die unterjodige Säure sofort, wenn irgendein Agens zugesetzt wird, welches das Jod hinwegnimmt. In alkalischer Lösung bildet die Verbindung  $JOH \cdot J_2$  sofort ein Salz,  $JOK$ , was nur solange existiert, als die zwei Äquivalente Jod sich im freien Zustand halten können; sobald das Alkali so stark im Überschuß ist, daß das Jod damit in Verbindung treten muß, so beginnt auch gleichzeitig die Verbindung  $JOK$  in  $JO_3K$  und  $JK$  zu zerfallen. Dasselbe findet statt, wenn in der alkalischen Lösung das freie Jod durch Benzol,  $SnCl_2$ ,  $SO_2$  usw. beseitigt wird. Sogar die Stärkelösung ist in der alkalischen Lösung fähig, das freie Jod zu entziehen. Auch durch längere Berührung des anfangs freien Jods mit dem Alkali tritt allmählich Zersetzung des  $JOK$  ein, indem das freie Jod sich den Ansprüchen des Alkalis nicht mehr entziehen kann. Ebenso unterstützt Wärme die  $JO_3K$ -Bildung, indem sie die Wirkung des Alkalis erhöht. Der Prozeß, der stattfindet, wenn Jod und Alkali sich treffen, ist wieder in der ersten Phase  $2NaOH + 2J_2 = JNa + JONa \cdot J_2 + H_2O$ . Das überschüssige Alkali entzieht nur langsam diese zwei Äquivalente Jod und dann gehen in der zweiten Phase zwei Prozesse nebeneinander, und zwar:

1. die Wiederholung des ersten Prozesses zwischen Jod und  $NaOH$ ,
2. der Prozeß  $3JONa = JO_3Na + 2JNa$ .

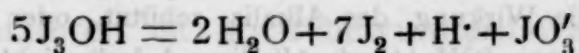
<sup>1</sup> Gemeint ist in saurer oder schwach alkalischer ( $Na_2CO_3$ )-Lösung. [A. S.]



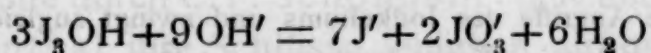
»Da bei (2) Jodnatrium entsteht und dieses mit noch vorhandenem JONa nur dann zusammen existieren kann, wenn die Flüssigkeiten stark alkalisch sind, so wirkt der Prozeß (2) wieder hemmend zurück auf den ersten. Wir werden auf den Konflikt der verschiedenen Affinitäten unten zurückkommen«.

Aus dem vorhergehenden Text ist zu entnehmen, daß Lenssen und Löwenthal mit »Alkali« ein schwaches Alkali, wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$ , meinen. Es sind dies Versuchsverhältnisse, unter welchen die Jodatbildung wesentlich nach Zeitgesetz *B* verläuft. Der diesem Zeitgesetz zugeordnete Chemismus deckt sich vollkommen mit der Auffassung von Lenssen und Löwenthal, in welcher auch auf die die Jodatbildung hemmende Wirkung der Jodide hingewiesen wird.

Im Einklang mit Lenssen und Löwenthal steht ferner die von mir bei anderer Gelegenheit<sup>1</sup> gemachte Beobachtung, daß in saurer Lösung  $\text{J}_3\text{OH}$  relativ beständig ist, daß aber der Zerfall nach



sofort eintritt, wenn man zur Lösung ein Jodreduktionsmittel setzt oder mit Chloroform u. dgl. das Jod ausschüttelt. Durch die gleichen Mittel wird der in alkalischer Lösung an sich langsame Zerfall



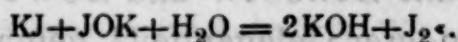
außerordentlich beschleunigt. Auch C. Friedheim<sup>2</sup> hat feststellen können, daß die Jodatbildung in einer aus  $\text{J}_2$ , KJ und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bereiteten Lösung rascher vorwärts schreitet, wenn man mit Chloroform ausschüttelt. Die von ihm gegebene Erklärung, wonach die Jodatbildung »durch die beim Ausschütteln bewirkte innigere Vermischung bedingt werde«, ist (neben einigen anderen in seiner Arbeit gezogenen Schlüssen) allerdings unverständlich.

<sup>1</sup> A. Skrabal, Chem. Zeitung, 29 (1905), 550, und A. Skrabal und F. Buchta, l. c.

<sup>2</sup> Zeitschr. anorgan. Chemie, 4 (1893), 145.

Noch deutlicher wird der ganze Komplex der Erscheinungen in Jodlaugen von Lenssen und Löwenthal im folgenden beschrieben:

»Es ist schon oben gezeigt worden, daß, wenn man zu einer alkalischen<sup>1</sup> Lösung, die JOH enthält, Zinnsalz (Zinnchlorür [A. S.]) zufügt, der größte Teil der Säure (unterjodige Säure [A. S.]) zu  $\text{JO}_3\text{H}$  und JH zerfällt und nur ein kleiner Teil Jod durchs  $\text{SnCl}_2$  gemessen wird. Wurde dagegen vor dem Zusatz des  $\text{SnCl}_2$  Jodkalium zugesetzt, so wird ein Teil des JONa zerlegt, indem Jod in Freiheit gesetzt wird. Es konnte nun eine größere Menge Jod durch das Zinnchlorür gemessen werden. Diese Menge freien Jodes steigt mit dem Zusatz des Jodkaliums. Die unterjodige Säure kann also in alkalischer Lösung neben Jodkalium, wenn es eine gewisse Grenze überschreitet, nicht mehr existieren — die  $\text{JO}_3\text{H}$  zerlegt sich in alkalischer Lösung nicht mit KJ — und um so mehr JOH wird zerlegt, als mehr Jodkalium vorhanden. Die Zersetzung entspricht der Formel



»Es wird also hierbei Alkali in Freiheit gesetzt, was nicht mehr auf Jod einwirken kann, weil eben Jodkalium, wie oben gezeigt worden, das freie Jod gegen die Wirkung des Alkalis schützt, oder vielmehr die Entstehung neuer Mengen JOH (durch Alkali und Jod) nicht zuläßt.

»Es ist in einer solchen Flüssigkeit daher ein Gleichgewichtszustand zwischen den Körpern NaOH,  $\text{J}_2$ , JOH und KJ entstanden, der aber nur einer geringen Erschütterung bedarf, um neue Reaktionen zu veranlassen.

»So wird die hemmende Wirkung des Jodkaliums auf die Reaktion des Alkalis auf Jod paralytisch durch Zusatz von fernem Alkali. Dies reagiert auf die Stabilität der JOH und schützt durch seine Masse die unterjodige Säure gegen die Angriffe des Jodkaliums und zwingt zugleich das freie Jod mit dem Alkali selbst in Wechselwirkung zu treten.

»Dieser Prozeß, der vor sich geht, wenn Jod und Alkali sich treffen, und der wahrscheinlich auch stattfindet, wenn Chlor und Brom zu den Alkalien zugefügt werden, enthält im ersten Akt, wenn das Alkali vorwaltet, die Körper KJ,  $\text{J}_2$ , KOH und JOK nebeneinander, daher die alkalische Reaktion, daher der Jodgeruch, daher die Reaktion auf freies Jod.

»Die Reaktionen dieser vier Körper gehen nun weiter durch folgende Umstände getrieben.

»1. Zeit. Durch längeres Zusammensein von Jod und Kali werden beide allmählich zur Vereinigung gezwungen und infolge dessen wird die Verbindung JOK, die ohne freies Jod nicht lange existieren kann, zur Zersetzung veranlaßt, nach der Gleichung  $3\text{JOK} = \text{JO}_3\text{K} + 2\text{JK}$ .

»2. Alkali. Das Kali, indem es Jod bindet, erzeugt zugleich Jodkalium. Dieses wirkt wieder zersetzend auf einen Anteil primären JOK. Zugleich

<sup>1</sup> Gemeint ist wieder  $\text{NaHCO}_3$ . [A. S.]



wirkt das Alkali aber auch auf die Stabilität der unterjodigen Säure, daher auch bei sehr großem Überschuß von Alkali das JOK ohne Gegenwart von freiem Jod vorübergehend existieren kann.<sup>1</sup>

»3. Wärme. Indem die Wärme die Affinität des Alkalis erhöht, wirkt sie gleichbedeutend mit dem Fall 2.«

»4. Jod veranlaßt nur die Wiederholung der angeführten Prozesse.«

»5. Setzt man während dieser Vorgänge irgendein Reagens zu, was den Gleichgewichtszustand jener Körper nur im geringsten stört, so wird dadurch der Endprozeß, d. h. die Bildung von Jodkalium und jodsaurem Kali, bedeutend beschleunigt.«

»Der ganze Prozeß ist, wie man sieht, ein fortwährender Wechsel von Störung und Wiederherstellung eines Gleichgewichtszustandes.«

Von keinem späteren Forscher ist der Schleier, der über die Natur der Bleichlaugen und den Chemismus der sich in ihnen abspielenden Vorgänge gebreitet ist, mehr gelüftet worden, wie von jenen beiden klassischen Beobachtern. Die Arbeit der letzteren ist noch bewundernswerter, wenn man erwägt, daß sie zu einem Zeitpunkt erfolgte, zu welchem mit den Begriffen »Massenwirkung«, »chemisches Gleichgewicht«, »Reaktionsgeschwindigkeit«, »Reaktionsweg« usw. keine oder nur unzulängliche Vorstellungen verknüpft waren, wenn man erwägt, daß sie bereits in das erste Jahr nach der Entdeckung der Hypojodite durch C. F. Schönbein<sup>2</sup> fällt und daß Lenssen und Löwenthal ihre Schlüsse lediglich auf qualitativen Versuchen und einigen Titrations aufbauten. Die Arbeit der beiden Forscher bestärkt in der Überzeugung, daß die letzte Aufgabe der chemischen Kinetik, die Aufdeckung des Reaktionsweges oder des Mechanismus chemischer Vorgänge, durch Zeitversuche allein kaum zu lösen sein wird.

<sup>1</sup> Es ist dies die einzige Stelle, an welcher von der Natur und dem Verhalten der stark alkalischen Jodlaugen die Rede ist und wo es sich um den Verlauf der Reaktion  $\text{JOK} \rightarrow \text{JO}_3\text{K}$  als Bruttovorgang handelt. Mit den Worten: »vorübergehend existieren kann« ist — in moderner Sprache — gesagt, daß KJO zwar nicht energetisch, doch kinetisch hinreichend stabil ist.

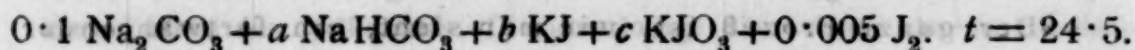
<sup>2</sup> Journ. prakt. Chemie, 84 (1861), 385.



## Das Zeitgesetz C.

Die Reaktionen, welche diesem Zeitgesetz unterliegen, verlaufen äußerst träge. Zur Ermittlung der Potenzen  $x$ ,  $y$  und  $z$  wurde von folgenden Versuchen, die einer Ausdehnung der Versuche der Übersicht 1 nach der Seite der langsamen Reaktion gleichkommen, ausgegangen.

## Versuchsreihe



## 83. Versuch

## 84. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.1, c = 0.02$$

$$a = 0.1, b = 0.1, c = 0.16$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^{10} k_3$	$\Delta\theta$	$c$	$10^{10} k_3$
—	136.06	—	—	139.47	—
27	132.16	592	65	128.75	684
65	123.53	650	243	105.46	575
186	107.34	573	171	95.48	630
—	89.18	—	—	—	—
497	76.88	432	—	—	—
—	72.83	—	—	—	—
581	64.50	446	—	—	—
—	55.90	—	—	—	—
530	53.10	330	—	—	—

## 85. Versuch

## 86. Versuch

$$a = 0.1, b = 0.2, c = 0.02$$

$$a = 0.2, b = 0.1, c = 0.02$$

$\Delta\theta$	$c$	$10^{10} k_3$	$\Delta\theta$	$c$	$10^{10} k_3$
—	137.88	—	—	140.94	—
616	135.42	16	90	138.96	81
—	130.42	—	243	134.04	80
610	128.47	13	168	131.33	69

Ein Vergleich von 83 und 84 lehrt, daß Jodat ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit ist. Aus den Maximalwerten von  $k_3$  berechnet sich  $x = 3.0$  (Versuch 83 und 86) und  $y = 5.3$  (Versuch 83 und 85). Die Koeffizienten dritter Ordnung zeigen ein deutliches Gefälle, woraus auf  $z > 3$  geschlossen werden könnte. Es ist jedoch zu bedenken, daß in Hinblick auf

die hohen numerischen Werte von  $x$  und  $y$  die Konzentration von  $\text{OH}'$  und  $\text{J}'$  unter den Bedingungen der Versuche nicht mehr als konstant angenommen werden kann. Weil beschleunigendes Hydroxylion während des Reaktionsverlaufes verbraucht, verzögerndes Jodion gebildet wird, kann das Gefälle der  $k_3$ -Werte sehr wohl auf die Inkonstanz von  $[\text{OH}']$  und  $[\text{J}']$  zurückgeführt werden, was durch eine einfache Rechnung dargetan werden könnte.

Zufolge dieser Sachlage und namentlich des Umstandes, daß man bei Versuch 85 bereits an der Grenze der Meßbarkeit<sup>1</sup> angelangt war, mußte die Methode von Harcourt und Esson verlassen und die von W. Lash Miller<sup>2</sup> erdachte und zuerst von W. C. Bray<sup>3</sup> erprobte Methode der konstanten Geschwindigkeit als die im vorliegenden Falle allein verwendbare herangezogen werden.<sup>4</sup>

Nach dieser für langsame Reaktionen wie geschaffenen Methode wird die laufende Konzentration  $c$  groß und damit konstant gewählt. Zur Ermittlung der geringen Abnahme, die  $c$  mit der Zeit erfährt, wurde von dem Reaktionsgemisch eine Probe ( $100 \text{ cm}^3$ ) gezogen und diese mit einer überschüssigen Menge einer starken  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung versetzt. Letztere wurde der Vorratsflasche mit Hilfe einer genauen Pipette entnommen. Der Überschuß an  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurde mit einer  $1/100$ -normalen Jodlösung gemessen. Da es sich lediglich um die Ermittlung von  $\Delta c$  handelt, brauchte die starke  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung gegen die schwache Jodlösung nicht eingestellt zu werden. Der Versuch 87 zeigt, daß die Geschwindigkeit tatsächlich hinreichend konstant ist.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Die  $k_3$ -Werte von Versuch 85 sind schon sehr ungenau.

<sup>2</sup> W. Lash Miller, Harcourt and Esson's Idea in Chemical Mechanics. Separatum aus „The Transaction of the Royal Society of Canada, 1909“. Die Arbeit ist im Chem. Zentralblatt nicht referiert worden.

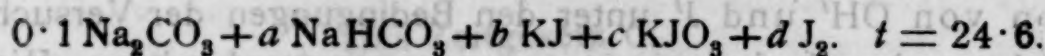
<sup>3</sup> Journ. physic. Chemie, 7 (1903), 92.

<sup>4</sup> Die gewöhnlichen Mittel, um eine langsame Reaktion meßbar zu gestalten, wie Erhöhung der Temperatur usw., versagen im gegebenen Falle, weil sie den Verlauf nach Zeitgesetz  $B$  herbeiführen. Es mußte unbedingt die langsame Reaktion gemessen werden.

<sup>5</sup> Die geringen Schwankungen liegen innerhalb der Versuchsfehler der Analysenmethode.



## Versuchsreihe



## 87. Versuch

$$a = 0.2, \quad b = 0.225,^1 \quad c = 0.02, \quad d = 0.025$$

$\Delta\theta$	$A-c$	$-\Delta c$	$v = \frac{-\Delta c}{\Delta\theta}$
—	14.18	—	—
90	16.74	2.56	0.028
235	21.43	4.69	0.020
290	26.87	5.44	0.019
Mittelwert <sup>2</sup> . . . .			0.0206

## 88. Versuch

$$a = 0.2, \quad b = 0.25, \quad c = 0.02, \quad d = 0.05$$

$\Delta\theta$	$A-c$	$-\Delta c$	$v$
—	66.72	—	—
60	74.79	8.07	0.135

## 89. Versuch

$$a = 0.2, \quad b = 0.25, \quad c = 0.16, \quad d = 0.05$$

$\Delta\theta$	$A-c$	$-\Delta c$	$v$
—	69.21	—	—
73	81.62	12.41	0.170

## 90. Versuch

$$a = 0.4, \quad b = 0.25, \quad c = 0.02, \quad d = 0.05$$

$\Delta\theta$	$A-c$	$-\Delta c$	$v$
—	69.02	—	—
463	78.30	9.28	0.020

## 91. Versuch

$$a = 0.2, \quad b = 0.45, \quad c = 0.02, \quad d = 0.05$$

$\Delta\theta$	$A-c$	$-\Delta c$	$v$
—	72.20	—	—
504	75.50	3.30	0.00655

<sup>1</sup> Bei der Wahl von KJ mußte auf die Bildung von KJ<sub>3</sub> Bedacht genommen werden.

<sup>2</sup> Nach der Formel  $\frac{\Sigma(-\Delta c)}{\Sigma(\Delta\theta)}$  berechnet. Es entspricht dieser Mittelwert von  $v$  dem »Integrationsmittelwert« der Geschwindigkeitskoeffizienten.



Die Versuche 88 und 89 lehren, daß Jodation, dessen Konzentration in Versuch 89 achtmal so groß als bei Versuch 88 gewählt wurde, die Geschwindigkeit nicht beeinflußt, daß also auch der Charakter des Reaktionsverlaufes durch die Nähe des Jod-Jodatgleichgewichtes nicht tangiert wird. Die Potenzen von  $[OH']$ ,  $[J']$  und  $[J'_3]$  berechnen sich zu

$$x = 3.1,$$

$$y = 4.7,$$

$$z = 2.7,$$

woraus wir auf  $x > 3.1$ ,  $y > 4.7$  und  $z > 2.7$  schließen können. Der gefundene Wert von  $z = 2.7$  spricht für die Richtigkeit unserer Annahme, daß das Gefälle der Koeffizienten dritter Ordnung bei den Versuchen 83 bis 86 mit der Inkonstanz von  $[OH']$  und  $[J']$  zusammenhängt.

Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von  $[JO'_3]$  läßt eine wesentliche Verbesserung der Analysenmethode zu, indem man den Fortschritt der Reaktion nicht aus der Abnahme von  $[J'_3]$ , sondern aus der Zunahme von  $[JO'_3]$  ermittelt. Zu diesem Behufe wurde der Bleichsauerstoff des Reaktionsgemisches mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd vernichtet, der Überschuß an letzterem durch anhaltendes Kochen zerstört und das gebildete Jodat, das nach dem Ansäuern der Probe unter Jodausscheidung reagiert, mit  $1/100$ -normaler Thiosulfatlösung gemessen. Es zeigte sich bei diesem Verfahren des Fixierens des Reaktionsgemisches, daß unter den gewählten Bedingungen die Reaktion zwischen Bleichsauerstoff und Hydroperoxyd sehr träge verläuft, daß sie aber zu einer momentanen wird, wenn man nach dem Zusatz von  $H_2O_2$  die Alkalinität der Lösung durch Zugabe von wenigen Kubikzentimetern Alkalilauge erhöht.<sup>1</sup> Dieses Fixierverfahren setzt voraus:

1. daß in den gekennzeichneten Lösungen die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Bleichsauerstoff sehr viel rascher erfolgt als die Jodatbildung,

<sup>1</sup> Es kann danach geschlossen werden, daß die Bedingungen, unter welchen die Jodatbildung rasch erfolgt, auch für den Verlauf der Reaktion zwischen Bleichsauerstoff und Hydroperoxyd günstig sind.

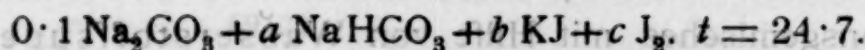
2. daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkalischer Lösung auf  $\text{KJ} + \text{KJO}_3$  nicht einwirkt.

Zur Prüfung von (1) wurde eine Jodjodkaliumlösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dann mit  $\text{KOH}$  versetzt. Nach dem Verkochen des überschüssigen  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde angesäuert. Es trat keine nachweisbare Jodausscheidung ein, was der Fall sein würde, wenn sich Jodat gebildet hätte.

Zur Prüfung von (2) wurde eine bekannte Menge von  $\text{KJO}_3$  der Reihe nach mit  $\text{KJ}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{KOH}$  versetzt. Nach dem Verkochen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat gemessen. Der Verbrauch entsprach dem Wirkungswert des angewandten Jodats. In Übereinstimmung mit dem Befund von S. Tanatar<sup>1</sup> war damit bewiesen, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  Jodat nicht reduziert.

Die folgende Versuchsreihe entspricht der vorhergehenden. Ihre Resultate sind jedoch in Hinblick auf die bessere Analysenmethode weit genauer und verlässlicher.

#### Versuchsreihe



#### 92. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.225, c = 0.025$$

$\Delta\theta$	$c$	$\Delta c$	$v = \frac{\Delta c}{\Delta\theta}$
—	1.05	—	—
293	6.85	5.80	0.020
288	12.90	6.05	0.021

#### 93. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.25, c = 0.05$$

$\Delta\theta$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	1.30	—	—
60	8.45	7.15	0.12
216	30.75	22.30	0.10

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 32 (1899), 1013, und 33 (1900), 205.



## 94. Versuch

$$a = 0.4, b = 0.25, c = 0.05$$

$\Delta s$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	1.65	—	—
470	6.95	5.30	0.011

## 95. Versuch

$$a = 0.2, b = 0.45, c = 0.05$$

$\Delta s$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	1.75	—	—
482	3.15	1.40	0.0029

Aus den vier Versuchen berechnen sich für die Potenzen von Hydroxylion, Jodion und Trijodion die Werte

$$x = 3.4,$$

$$y = 5.4,$$

$$z = 2.6.$$

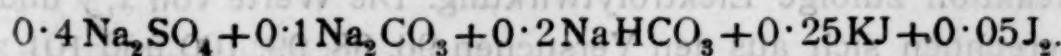
Die Werte sind untere Grenzen und machen folgende Exponenten wahrscheinlich:  $x = 4$ ,  $y = 6$ ,  $z = 3$ . Ändern wir den gefundenen Wert von  $z = 2.6$  auf  $z = 3$ , welche Potenz nach allen Versuchen äußerst wahrscheinlich ist, und die übrigen proportional, so wird tatsächlich  $x = 4.0$  und  $y = 6.2$ .

Diese Grenzwerte der Potenzexponenten werden praktisch erreicht, wenn die Geschwindigkeit durch Elektrolytzusatz noch weiter verringert wird.

## Versuchsreihe

$$t = 24.7.$$

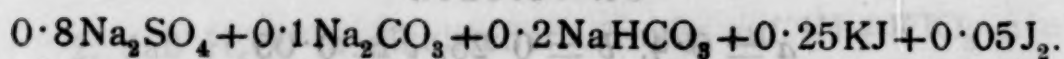
## 96. Versuch



$\Delta s$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	2.05	—	—
67	4.80	2.75	0.041
254	14.85	10.05	0.040

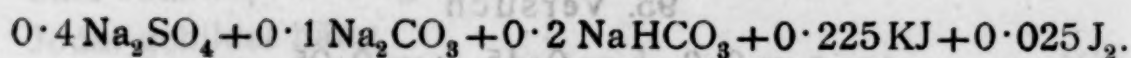


## 97. Versuch



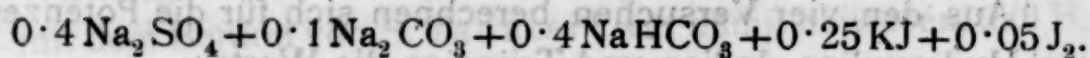
$\Delta\theta$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	3.00	—	—
462	11.40	8.40	0.018

## 98. Versuch



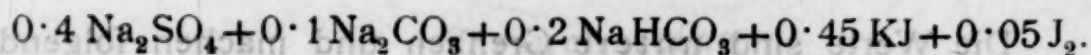
$\Delta\theta$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	1.72	—	—
573	4.42	2.70	0.0047

## 99. Versuch



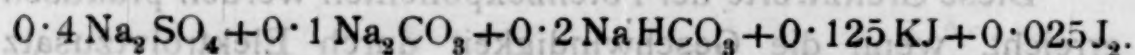
$\Delta\theta$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	1.74	—	—
589	3.02	1.28	0.0022

## 100. Versuch



$\Delta\theta$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	0.76	—	—
632	1.20	0.44	0.0007

## 101. Versuch



$\Delta\theta$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	1.70	—	—
20	7.34	5.64	0.28
30	15.73	8.39	0.28
30	23.26	7.53	0.25

Die Versuche 93, 96 und 97 zeigen die Verzögerung der Reaktion zufolge Elektrolytwirkung. Die Werte von  $x$ ,  $y$  und  $z$  berechnen sich aus den Versuchen 96, 98, 99, 100 und 101 zu

$$x = 4.2,$$

$$y = 5.9,$$

$$z = 3.1.$$

Die Abweichungen dieser Zahlen von den Werten 4, 6 und 3 für  $x$ ,  $y$  und  $z$  gehen über die unvermeidlichen Versuchsfehler nicht hinaus. Wir können daher dem Zeitgesetz  $C$  folgende Form geben:

$$\frac{-d[J'_3]}{dt} = \frac{[OH']^4 [J'_3]^3}{[J]^6} K_c.^1$$

Die Reaktion ist also dreizehnter Ordnung, wenn man unter der Ordnung einer Reaktion die Summe der Potenzexponenten, ohne Rücksicht auf deren Vorzeichen<sup>2</sup> versteht. Der extremste, mit Sicherheit beobachtete Fall war bisher der einer Reaktion achter Ordnung.<sup>3</sup>

Berechnet man nach diesem Zeitgesetz den Wert von  $K_c$ , so gilt für die Versuche nach Harcourt und Esson

$$K_c = \frac{k_3 [J]^6}{[OH']^4}$$

und für die Versuche nach der Methode der konstanten Geschwindigkeit

$$K_c = \frac{v [J]^6}{[OH']^4 [J'_3]^3}.$$

Wählen wir für  $k_3$  und  $v$  die absoluten Einheiten (Minuten und Mole pro Liter), so berechnen sich diese Größen aus den gefundenen Versuchswerten nach den Formeln

$$k_3 \text{ abs.} = k_3 \text{ vers.} \times (2 \times 10^4)^2,$$

$$v \text{ abs.} = \frac{v \text{ vers.}}{2 \times 10^4}.$$

Die Übersicht 8 enthält die aus einer Anzahl von Versuchen, die bei ungefähr gleicher Temperatur (24·5 bis 24·7) ausgeführt und darum vergleichbar sind, berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten.

<sup>1</sup> Durch die Schreibweise der Formel soll angedeutet werden, daß bei der Aufdeckung des Zeitgesetzes  $[OH']$ ,  $[J'_3]$  und  $[J]$  konstant gehalten wurden.

<sup>2</sup> Bringt man  $[J]$  in den Zähler, so wird  $y = -6$ .

<sup>3</sup> R. Luther und F. H. Mac Dougall, Zeitschr. physik. Chemie, 62 (1908), 199.



Versuch	$10^4 [\text{OH}^-]$	$[\text{J}]$	$[\text{J}_3]$	$10^7 k_g \text{ vers.}$	$k_g \text{ abs.}$	$v \text{ vers.}$	$10^4 v \text{ abs.}^1$	$v \text{ abs. für } [\text{J}_3] = 1$	$10^{-10} K_c$
1	3.3	0.1	0.005	46	1840	—	2.3	1800	15
3	6.6	0.2	0.005	11	436	—	0.56	450	15
83	1.7	0.1	0.005	0.65	26	—	0.032	26	3.1
85	1.7	0.2	0.005	0.016	0.64	—	0.0008	0.64	4.9
93	0.83	0.2	0.05	—	—	0.12	0.06	0.048	6.4
100	0.83	0.4	0.05	—	—	0.0007	0.00035	0.00028	2.4

A. Skrabal,

In guter Übereinstimmung ergibt sich für  $K_c$  die Größenordnung  $10^{11}$ , obwohl die Geschwindigkeit, von welcher das Zeitgesetz wesentlich abhängig ist, bei den einzelnen Versuchen außerordentlich verschieden ist.<sup>2</sup> Der Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes  $C$  ist daher ein relativ großer, ganz im Gegensatz zu dem geringen Bereich des Zeitgesetzes  $B$ . Offenbar wäre letzterer auch ein größerer, wenn nicht der Reaktion  $\text{J}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{JO}_3^-$  nach der Seite des raschen Verlaufes durch das Jod-Hypoioditgleichgewicht eine Grenze gesetzt wäre.

<sup>1</sup> Berechnet für die jeweilige Anfangskonzentration von Trijodion.

<sup>2</sup> Sie fällt, wie die Zahlen der achten Kolonne zeigen, auf den 10000. Teil des ursprünglichen Wertes herab. Es sind dies die tatsächlich gemessenen Geschwindigkeiten. Die auf gleiche Jodkonzentration bezogenen Geschwindigkeiten sind noch weit mehr verschieden (Kolonne 9).



Die nachstehenden Versuche gelten der Ermittlung des dem Zeitgesetz  $C$  zukommenden Temperaturkoeffizienten.

## 102. Versuch.

Das Reaktionsgemisch des Versuches 93.  $t = 20 \cdot 1$ .

$\Delta \theta$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	0·65	—	—
320	9·12	8·47	0·0265
303	16·60	7·48	0·0247

## 103. Versuch.

Das Reaktionsgemisch des Versuches 92.  $t = 30 \cdot 6$ .

$\Delta \theta$	$c$	$\Delta c$	$v$
—	2·65	—	—
120	16·82	14·17	0·118
220	39·45	22·63	0·103

Aus Versuch 93 und 102 berechnet sich  $\tau_c = 26 \cdot 2$ , aus Versuch 92 und 103  $\tau_c = 20 \cdot 6$ . Eine über die erste Zifferstelle hinausgehende Übereinstimmung durfte nicht erwartet werden. Die Werte fallen innerhalb der weiter oben festgesetzten Grenzen  $14 \cdot 6 < \tau_c < 32 \cdot 5$ . Als Mittel wollen wir den abgerundeten Wert annehmen:

$$\tau_c = 23.$$

Soweit ich übersehe, ist dies der höchste Temperaturkoeffizient, welcher bisher ermittelt wurde.<sup>1</sup>

Zur Berechnung des numerischen Wertes von  $K_c$  für elektrolytfreie Lösungen und  $25^\circ \text{C}$ . bedienen wir uns des Versuches 93, dessen konstante Geschwindigkeit

$$v = 0 \cdot 12$$

gefunden wurde. Aus diesem Werte und den der Versuche 96 und 97 ergibt sich durch graphische Extrapolation (Elektrolytkonzentration als Abszisse und  $v$  als Ordinate) für elektrolytfreie Lösungen ungefähr

$$v = 0 \cdot 25.$$

<sup>1</sup> Vgl. M. Trautz und K. Th. Volkmann, Zeitschr. physik. Chemie, 64 (1908), 53.

In absoluten Einheiten wird  $v = 1.25 \times 10^{-5}$  und für die Temperatur  $25^\circ \text{C}$ . ( $\tau_c = 23$ ):

$$v = 1.37 \times 10^{-5}.$$

Führen wir diesen Wert in Gleichung

$$v = \frac{[\text{OH}']^4 [\text{J}_3']^3}{[\text{J}']^6} K_c$$

ein und setzen wir für die Konzentrationen diejenigen des Versuches 93

$$[\text{OH}'] = 8.3 \times 10^{-5},$$

$$[\text{J}'] = 2 \times 10^{-1},$$

$$[\text{J}_3'] = 5 \times 10^{-2},$$

so berechnet sich  $K_c$  zu

$$K_c = 1.5 \times 10^{11}.$$

Dieser Wert ändert sich der Größenordnung nach nicht, wenn er aus anderen Versuchen, welche für  $x \doteq 4$ ,  $y \doteq 6$  und  $z \doteq 3$  ergeben haben, berechnet wird. Für  $25^\circ \text{C}$ . und elektrolytfreie Lösungen lautet also das Zeitgesetz C:

$$\frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} = 1.5 \times 10^{11} \frac{[\text{OH}']^4}{[\text{J}']^6} [\text{J}_3']^3.$$

Dieses Zeitgesetz entspricht in Hinsicht auf den großen Geschwindigkeitskoeffizienten einem sehr raschen Vorgang und die Langsamkeit des Verlaufes der ihm unterworfenen Reaktionen ist auf die Konzentrationen von  $\text{OH}'$ ,  $\text{J}'$  und  $\text{J}_3'$  zurückzuführen. Andererseits entspricht das Zeitgesetz B einem relativ langsamen Vorgang und die diesem Zeitgesetz gehorchenden raschen Reaktionen verdanken ihre große Geschwindigkeit wieder nur den Konzentrationen.

#### Mechanismus zum Zeitgesetz C.

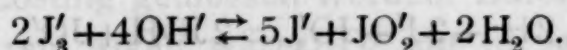
Alle die Gründe, welche im Falle der Zeitgesetze A und B bestimmend waren, ein dem meßbaren Vorgange vorgelagertes Gleichgewicht anzunehmen, sind im Falle des Zeitgesetzes C geradezu zwingend. Über die Natur des vorgelagerten Gleich-



gewichtetes, das zu einer zwischen elementarem Jod und Jodat liegenden Oxydationsstufe des Jodes führen muß, lassen sich nur Vermutungen hegen. Das ad hoc angenommene Gleichgewicht soll jedoch so beschaffen sein,

1. daß sich aus ihm das Zeitgesetz *C* ergibt,
2. daß ihm nicht der Charakter der Unwahrscheinlichkeit anhaftet,
3. daß es Zusammenhänge — qualitative und wenn möglich auch quantitative — zwischen der Reaktion  $J'_3 \rightarrow JO'_3$  und anderen Reaktionen der Halogene und Halogensauerstoffverbindungen herstellt.

Von den bekannten Oxydationsstufen des Jodes ist — nachdem die Bildung von JOH schon bei Zeitgesetz *B* angenommen wurde und daher im gegebenen Falle nicht mehr in Betracht kommt — die dreiwertige die in erster Linie in Erwägung zu ziehende. Vom dreiwertigen Jod, der »jodigen Säure«, leiten sich  $JCl_3$ <sup>1</sup> und eine Anzahl wohldefinierter Jodsauerstoffverbindungen ab.<sup>2</sup> Für die Zwischenbildung der Joditstufe bei der Reduktion von Jodat sprechen neben Analogiegründen<sup>3</sup> auch direkte Beobachtungen,<sup>4</sup> namentlich aber der Umstand, daß sich nach E. Brunner<sup>5</sup> Jodat kathodisch zweiwertig verhält, also zu Jodit reduziert wird. Es darf daher geschlossen werden, daß auch die Bildung von Jodat über die Joditstufe verläuft. Wir hätten dann als vorgelagertes Gleichgewicht



Um die Koinzidenz mit dem Zeitgesetz *C* herzustellen, nehmen wir wieder an, daß sich  $J_2$  ähnlich wie an  $J'$  und JOH

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und F. Buchta, Chem. Zeitung, 33 (1909), 1184 und 1193.

<sup>2</sup> Vgl. P. Chrétien, Compt. rend., 123 (1896), 814; Ann. Chim. et Phys., [7], 15 (1898), 358. — F. Fichter und F. Rohner, Ber. der Deutschen chem. Ges., 42 (1909), 4093.

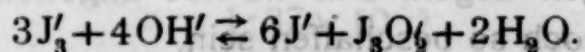
<sup>3</sup> W. C. Bray, Zeitschr. physik. Chemie, 54 (1906), 490 und 570; Zeitschr. anorgan. Chemie, 48 (1906), 217. — Vgl. auch R. Luther und F. H. Mac Dougall, Zeitschr. physik. Chemie, 62 (1908), 199.

<sup>4</sup> H. Landolt, Ber. der Deutschen chem. Ges., 19 (1886), 1317, und 20 (1887), 745.

<sup>5</sup> Zeitschr. physik. Chemie, 56 (1906), 321.



auch an  $\text{JO}'_2$  unter Bildung einer lockeren Verbindung  $\text{J}_3\text{O}'_2$  anzulagern vermag.<sup>1</sup> Sodann nimmt obiges Gleichgewicht folgende Form an:



Reagiert  $\text{J}_3\text{O}'_2$  geschwindigkeitsbestimmend weiter und stellt sich das Gleichgewicht seines Bildungsvorganges in demselben Maße wieder ein, als es gestört wird, so ergibt sich für die Jodatbildung das Zeitgesetz C.

Dieses ad hoc angenommene Gleichgewicht erhält den Charakter größter Wahrscheinlichkeit, wenn man die von S. Dushman<sup>2</sup> für den Vorgang der Bildung von Jod aus Jodwasserstoff und Jodsäure aufgedeckten Zeitgesetze folgendermaßen auslegt.

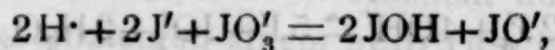
Für die in einer Essigsäure-Natriumacetatlösung meßbar verlaufende Reaktion fand dieser Forscher

$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_d[\text{JO}'_3][\text{H}]^2[\text{J}]^2 \quad (\text{Zeitgesetz D})$$

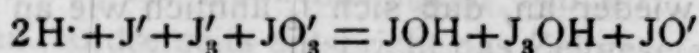
und bei Gegenwart von überschüssigem Jod

$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_e[\text{JO}'_3][\text{H}]^2[\text{J}][\text{J}_3], \quad (\text{Zeitgesetz E})$$

woraus er auf die mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehenden Vorgänge



beziehungsweise



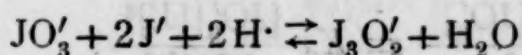
schloß.

Nach dem Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich die Zeitgesetze D und E anders deuten und Beziehungen zwischen dem Vorgang  $\text{J}' + \text{JO}'_3 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{J}_2$  und der inversen

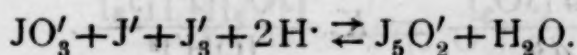
<sup>1</sup> Durch die Anlagerung von  $\text{J}_2$  muß der Säurecharakter des  $\text{J}(\text{OH})_3$ , das nach F. Fichter und F. Rohner (l. c.) ein Basenhydroxyd ist, gesteigert werden, was sehr wohl zur Bildung des Anions  $\text{J}_3\text{O}'_2$  führen kann.

<sup>2</sup> Journ. physik. Chemie, 8 (1904), 453.

Reaktion  $J_2 + OH' \rightarrow J' + JO'_3$  herstellen. Die hohe Ordnung und der ungewöhnlich kleine Temperaturkoeffizient ( $1.4$ ) machen es wahrscheinlich, daß auch die von Dushman gemessenen Reaktionen aus einem langsamen Vorgang und einem letzterem vorgelagerten, sich rasch einstellenden Gleichgewichte bestehen. Für den Fall des Zeitgesetzes *D* lautet dieses Gleichgewicht



und für den Fall des Zeitgesetzes *E*



Das erstere Gleichgewicht ist das korrespondierende zu dem Gleichgewichte  $3J'_3 + 4OH' \rightleftharpoons J_3O'_2 + 6J' + 2H_2O$ . Es würde dann sowohl der Jodatzersfall, als auch der inverse Vorgang, die Jodatbildung, über den nämlichen Zwischenstoff  $J_3O'_2$  verlaufen. Letzterer wäre es, dessen Weiterreaktion für beide Vorgänge geschwindigkeitsbestimmend ist.

Das Anion  $J_5O'_2$  wäre — in Analogie mit den Polyhalogeniden  $CsJ_5$  usw. — als lockere Verbindung von  $J_3O'_2$  mit  $J_2$  aufzufassen. Daß für die Bildung von  $J_5O'_2$  nur im Falle der Reaktion  $JO'_3 \rightarrow J_2$ , nicht aber im Falle des Vorganges  $J_2 \rightarrow JO'_3$  Anhaltspunkte vorhanden sind, findet in dem verschiedenen Grade der Azidität der Versuchslösungen seine Erklärung. Die Reaktion von Dushman ist in saurer, die Jodatbildung in alkalischer Lösung gemessen worden. Zuzufolge der Reaktion zwischen Jod und Alkali wäre  $J_5O'_2$  nur in saurer, aber nicht mehr in alkalischer Lösung existenzfähig.<sup>1</sup> Die Anlagerungsprodukte  $J_3O'_2$  und  $J_3OH$  sind hingegen auch gegenüber dem Angriff des Alkalis gehörig resistent.

Die über den Mechanismus der Reaktionen der Jodatbildung und des Jodatzersfalles getroffenen Annahmen erhalten den Stempel äußerster Wahrscheinlichkeit, wenn man sie auf ihre letzten Konsequenzen hin prüft, was im folgenden geschehen soll.

<sup>1</sup> Analog können die Polyjodide wohl in saurer oder neutraler, aber nicht stark alkalischer Lösung bestehen. Unsere Annahme setzt ferner den freiwilligen Verlauf der Reaktion  $JO'_2 + J_5O'_2 = 2J_3O'_2$  und nicht den des inversen Vorganges voraus.



### Das Jod-Jodatgleichgewicht.

Für 0° C. fand S. Dushman die Werte  $K_d = 0.84 \times 10^{10}$  und  $K_e = 0.32 \times 10^{10}$ . Führen wir an Stelle der Wasserstoffion- die Hydroxylionkonzentration ein, so lauten die beiden Zeit- gesetze

$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_d \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}]^2}{[\text{OH}]^2}, \quad (\text{Zeitgesetz D})$$

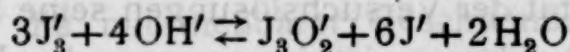
$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_e \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}][\text{J}'_3]}{[\text{OH}]^2}. \quad (\text{Zeitgesetz E})$$

Aus obigen Zahlen, dem Temperaturkoeffizienten 1.4 und der Wasserkonstante berechnen sich für 25° C. die Geschwindig- keitskoeffizienten

$$K_d = 2 \times 10^{-18},$$

$$K_e = 0.7 \times 10^{-18}.$$

Aus den Zeitgesetzen C und D läßt sich das Jod-Jodat- gleichgewicht berechnen. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion im Falle der Jodatbildung ist  $\text{J}_3\text{O}'_2 \rightarrow \text{JO}'_3$ . Aus dem Gleichgewichte (Konstante  $k_c$ )



ergibt sich

$$[\text{J}_3\text{O}'_2] = \frac{[\text{J}'_3]^3[\text{OH}]^4}{k_c[\text{J}]^6}.$$

Führen wir diesen Wert in die Gleichung

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = k'[\text{J}_3\text{O}'_2]$$

ein, so erhalten wir

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = \frac{k'}{k_c} \frac{[\text{J}'_3]^3[\text{OH}]^4}{[\text{J}]^6} = K_c \frac{[\text{J}'_3]^3[\text{OH}]^4}{[\text{J}]^6}$$

und

$$K_c = \frac{k'}{k_c}.$$



Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion im Falle des Jodatzersfalles ist  $J_3O_2 \rightarrow J'_3$ . Aus dem Gleichgewichte (Konstante  $k_a$ )

$JO'_3 + 2J' + H_2O \rightleftharpoons J_3O'_2 + 2OH'$   
ergibt sich

$$[J_3O'_2] = \frac{[JO'_3][J']^2}{k_a[OH']^2}$$

und nach Einführung von  $[J_3O'_2]$  in die Gleichung

$$\frac{-d[JO'_3]}{d\vartheta} = k''[J_3O'_2],$$

$$\frac{-d[JO'_3]}{d\vartheta} = \frac{k''}{k_a} \frac{[JO'_3][J']^2}{[OH']^2} = K_d \frac{[JO'_3][J']^2}{[OH']^2}$$

und

$$K_d = \frac{k''}{k_a}.$$

Für die Koeffizienten der beiden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen gelten also die Beziehungen

$$k' = k_c K_c,$$

$$k'' = k_d K_d.$$

Es ist sehr auffallend, daß die Zeitgesetze der beiden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen, obwohl die eine zu Jodat, die andere zu Jod führt, ganz die gleiche Form besitzen, indem die Geschwindigkeit lediglich der  $J_3O'_2$ -Konzentration proportional ist. Es spricht dies dafür, daß die Vorgänge  $J_3O'_2 \rightarrow JO'_3$  und  $J_3O'_2 \rightarrow J'_3$  nicht in einem Zuge verlaufen, sondern aus Teilreaktionen bestehen. Der erste, meßbar verlaufende Vorgang bestimmt das Zeitgesetz, die Folgereaktionen verlaufen rasch. Da das Zeitgesetz in beiden Fällen das gleiche ist, so muß auch der erste Teilvorgang in beiden Fällen der gleiche sein, d. h. zu demselben Zwischenprodukt<sup>1</sup> führen. Letzteres wird den Charakter eines »Primär-

<sup>1</sup> Dieses ist sicher sehr instabil (energetisch und kinetisch), weshalb z. B. an das Kation  $J^+$  gedacht werden könnte.

oxyds<sup>1</sup> besitzen müssen. Die Bildung dieses Primäroxyds geht der »Gabelung«, welche in dem einen Falle zu Jodat, im anderen zu Jod führt, voraus. Als weitere Folge der Gleichheit der Zeitgesetze ergibt sich die Gleichheit der Koeffizienten derselben:

$$k' = k'' = k.$$

Wir haben dann

$$\frac{K_c}{K_d} = \frac{k_d}{k_c}$$

und nach Einsetzung von

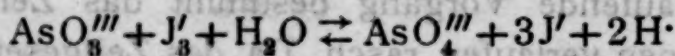
$$k_c = \frac{[J'_3]^3 [OH']^4}{[J_3O'_2] [J']^6}$$

$$k_d = \frac{[JO'_3] [J']^2}{[J_3O'_2] [OH']^2},$$

$$\frac{[JO'_3] [J']^8}{[J'_3]^3 [OH']^6} = \frac{K_c}{K_d} = \frac{1.5 \times 10^{11}}{2 \times 10^{-18}} = 7 \times 10^{28}.$$

Aus der von G. V. Sammet<sup>2</sup> festgestellten Konstante des Jod-Jodatgleichgewichtes und aus der Trijodiongleichgewichtskonstante berechnet sich für das Trijodion-Jodatgleichgewicht die Konstante  $6 \times 10^{28}$ , ein Wert, mit welchem unsere auf kinetischem Wege gefundene Konstante sehr gut übereinstimmt.

Man könnte dieser umständlichen Berechnung und Schlußweise entgegenhalten, daß sich das gleiche Resultat — auf Grund der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes<sup>3</sup> — viel einfacher aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden inversen Reaktionen berechnen ließe, ähnlich wie dies J. R. Roebuck<sup>4</sup> im Falle des Gleichgewichtes



<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Zeitschr. anorgan. Chemie, 42 (1904), 60; Zeitschr. für Elektrochem., 11 (1905), 653. — Ferner A. Skrabal, Die induzierten Reaktionen. Stuttgart 1908.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 53 (1905), 641.

<sup>3</sup> Gegen letztere ist in letzter Zeit wieder eine Stimme laut geworden. Vgl. A. Michael und H. Leupold, Lieb. Ann., 379 (1911), 263.

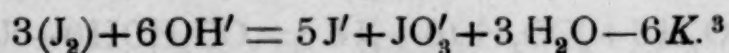
<sup>4</sup> Journ. physic. Chemie, 6 (1902), 365, und 9 (1905), 727.



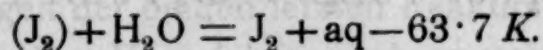
getan hat. Abgesehen davon, daß ein derartiges Vorgehen keinen Aufschluß über den Mechanismus der beiden inversen Reaktionen gibt, wird aus dem Folgenden noch zur Genüge hervorgehen, daß es sich de facto um eine **neue Methode der Gleichgewichtsermittlung auf kinetischem Wege** handelt, eine Methode, die zwar mitunter zu dem gleichen Ansatz führt wie die Bestimmung des Gleichgewichtes aus Reaktion und Gegenreaktion, die aber mit letzterem Verfahren nichts gemein hat, indem sie auch dort zu einem Resultat führt, wo keine inversen Reaktionen vorliegen. Das neue Verfahren ist bei allen Reaktionen anwendbar, bei welchen dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht vorgelagert ist.<sup>1</sup> Meines Erachtens ist der Hauptwert der neuen Methode nicht in der Ermittlung neuer Gleichgewichte, sondern darin gelegen, daß sie es ermöglicht, die über den Chemismus (Reaktionsweg) einer Reaktion getroffenen Annahmen zahlenmäßig auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen, wenn die Gleichgewichtskonstante schon bekannt, also auf anderem Wege ermittelt worden ist.

Die Kenntnis von  $K_c$  und  $K_d$  und der beiden Temperaturkoeffizienten läßt es zu, das Jod-Jodatgleichgewicht auch für andere Temperaturen als 25° C. auf kinetischem Wege zu berechnen. Wir ziehen es jedoch vor, gleich die Reaktionswärme, die lediglich eine Funktion der beiden Temperaturkoeffizienten sein muß, zu ermitteln.

Für die Bildung von Jodat aus festem Jod und Alkalilauge fand M. Berthelot<sup>2</sup> die Tönung



Die Lösungswärme von festem Jod beträgt nach G. V. Sammet:<sup>4</sup>



<sup>1</sup> Die äußeren Merkmale der Zeitgesetze derartiger Reaktionen sind weiter oben gekennzeichnet worden. Vgl. auch E. Brunner, Zeitschr. physik. Chemie, 52 (1905), 89.

<sup>2</sup> Ann. chim. et phys., [5], 13 (1878), 20.

<sup>3</sup> Ostwald'sche Kalorien.

<sup>4</sup> L. c.



Aus den Gleichgewichtskonstanten des Trijodiongleichgewichtes für 20 und 25°<sup>1</sup> berechnet sich nach der van't Hoff'schen Isochorengleichung

$$J_2 + J' = J'_3 + 37 \cdot 6 K.$$

Die drei Gleichungen ergeben für unsere Reaktion die Tönung

$$3J'_3 + 6OH' = 8J' + JO'_3 + 3H_2O + 72K.$$

J. Thomsen<sup>2</sup> maß die Wärmetönung

$$JO'_3 + 5J' + 6H \cdot = 3(J_2) + 3H_2O + 833K.$$

Aus dieser sowie den schon zitierten Wärmetönungen und der Neutralisationswärme starker Säuren und Basen

$$H \cdot + OH' = H_2O + 137K$$

berechnet sich für unsere Reaktion

$$3J'_3 + 6OH' = 8J' + JO'_3 + 3H_2O + 67K.$$

Aus dem Verhältnis der Konstanten des Jod-Jodsäuregleichgewichtes bei 25 und 60° findet G. V. Sammet

$$JO'_3 + 5J' + 6H \cdot = 3J_2 + 3H_2O + 684K.$$

Hieraus berechnet sich schließlich für unsere Reaktion

$$3J'_3 + 6OH' = 8J' + JO'_3 + 3H_2O + 25K.$$

Der Wert von Thomsen (+67K) liegt in der Mitte, aber näher dem Berthelot'schen Werte und ist offenbar der beste. Wir wollen uns seiner künftighin als Vergleichswert bedienen.

Die Wärmetönung der Reaktion

$$JO'_3 + 8J' + 3H_2O = 3J'_3 + 6OH' + Q$$

berechnen wir aus kinetischen Daten nach der Formel

$$\frac{[JO'_3][J']^8}{[J'_3][OH']^6} = \frac{K_c}{K_d} = K$$

<sup>1</sup> P. P. Fedotieff, Zeitschr. anorgan. Chemie, 69 (1910), 22.

<sup>2</sup> Thermochem. Untersuchungen, II. (1883), 161.

unter Heranziehung der Gleichung der Isochore

$$l \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}.$$

Setzen wir in letztere unsere auf kinetischem Wege gefundenen Werte, so wird

$$l \frac{K_c}{K_d} - l \frac{\tau_c K_c}{\tau_d K_d} = \frac{-10 Q}{R(273 + 25)^2},$$

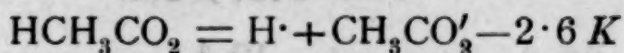
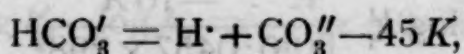
$$l \frac{\tau_d}{\tau_c} = \frac{-10 Q}{R 298^2},$$

$$\log \tau_d - \log \tau_c = \frac{-10 Q}{0.0457 \times 298^2}$$

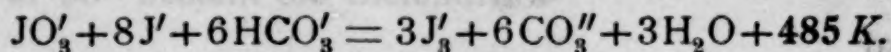
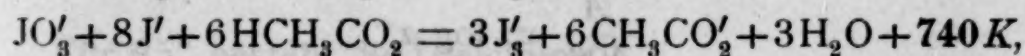
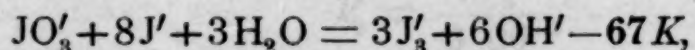
und für  $\tau_c = 23$  und  $\tau_d = 1.4$

$$Q = 493.$$

Es ist klar, daß der derart berechnete Wert nicht mit dem identisch sein kann, welchen wir suchen, da unsere Reaktionen nicht in alkalischen Lösungen gemessen wurden. Der Jodaterfall wurde von Dushman in einer Natriumacetat-Essigsäurelösung, die Jodatbildung in der vorliegenden Arbeit in einer Carbonat-Bicarbonatlösung untersucht. Ziehen wir die Dissoziationswärmen<sup>1</sup>



heran, so ergeben sich folgende Tönungen:



Die Tönungen der beiden letzten Reaktionen sind von der der ersten sogar dem Vorzeichen nach verschieden. Erwägen wir, daß  $\log 1.4$  gegenüber  $\log 23$  sehr klein und daher ver-

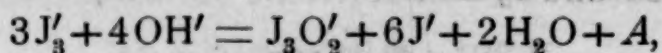
<sup>1</sup> Nach den Daten in der dritten Auflage (1905) der Landolt-Börnstein-schen Tabellen.



nachlässigt werden kann, so wird das von uns berechnete  $Q$  wesentlich nur von dem Temperaturkoeffizienten des Zeitgesetzes  $C$  bestimmt, das in einer Bicarbonat-Carbonatlösung ermittelt wurde. Wir haben daher von den drei Reaktionen die Wärmetönung der letzteren aus kinetischen Daten berechnet und die Übereinstimmung des berechneten Wertes (+493) mit dem Vergleichswerte (+485) ist in der Tat eine sehr befriedigende.

An der Hand unseres Reaktionsmechanismus läßt sich die Wärmetönung der in alkalischer Lösung<sup>1</sup> verlaufenden Reaktion exakter folgendermaßen berechnen.

Im Falle der Jodatbildung in alkalischer Lösung hat das dem meßbaren Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht die Form



wenn die unbekannte Wärmetönung mit  $A$  bezeichnet wird.

Die Gleichgewichtskonstante sei für 25° C.:

$$\frac{[J'_3]^3 [OH']^4}{[J_3O'_2] [J']^6} = k_1.$$

Die Gleichgewichtskonstante  $k'_1$  für die um 10° C. höhere Temperatur ergibt sich aus der Isochorengleichung

$$\log k_1 - \log k'_1 = \frac{-10A}{0.0457 \times 298^2},$$

$$\log k'_1 - \log k_1 = \frac{10A}{0.0457 \times 298^2} = \frac{A}{406}.$$

Setzen wir

$$\frac{A}{406} = \log a,$$

so wird

$$k'_1 = ak_1.$$

Für 25° gilt die Beziehung

$$K_c = \frac{k}{k_1},$$

<sup>1</sup> Damit ist eine Lösung von KOH oder NaOH gemeint.



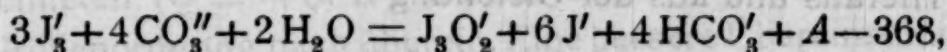
wenn  $k$  der Geschwindigkeitskoeffizient der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion ist.

Für  $25+10^\circ$  C. geht diese Gleichung über in

$$xK_c = \frac{\tau k}{ak_1},$$

worin  $x$  der Temperaturkoeffizient des Zeitgesetzes  $C$  für die in alkalischer Lösung verlaufende Jodatbildung und  $\tau$  der unbekannte Temperaturkoeffizient der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion ist.

Im Falle der Carbonat-Bicarbonatlösung lautet das vorgelagerte Gleichgewicht und dessen für  $25^\circ$  C. geltende Konstante



$$\frac{[J'_3]^3 [CO''_3]^4}{[J_3O'_2] [HCO'_3]^4 [J']^6} = k_2.$$

Der Wert  $k'_2$  für  $25+10^\circ$  berechnet sich aus der Isochore nach

$$\log k_2 - \log k'_2 = \frac{-10(A-368)}{0.0457 \times 298^2},$$

$$\log k'_2 - \log k_2 = \frac{A}{406} - 0.906,$$

$$= \log a - \log 8.06,$$

$$k'_2 = \frac{ak_2}{8.06}.$$

Für  $25^\circ$  besteht die Gleichung

$$K'_c = \frac{k}{k_2}.$$

$K'_c$  ist eine neue Geschwindigkeitskonstante des Zeitgesetzes  $C$ , das nunmehr die Form besitzt:

$$\frac{-d[J'_3]}{d\theta} = K'_c \frac{[J'_3]^3 [CO''_3]^4}{[J']^6 [HCO'_3]^4}.$$

Für  $25+10^\circ$  gilt die Beziehung

$$23K'_c = \frac{\tau k}{k'_2} = \frac{8 \cdot 06 \tau k}{a k_2}.$$

$K'_c$  berechnet sich aus  $K_c$  und  $k_2$  aus  $k_1$  nach

$$K'_c = K_c (1 \cdot 66 \times 10^{-4})^4,$$

$$k_2 = \frac{k_1}{(1 \cdot 66 \times 10^{-4})^4}.$$

Führen wir diese Werte ein, so erhalten wir

$$23K_c = \frac{8 \cdot 06 \tau k}{a k_1}.$$

Hieraus und aus der Gleichung

$$xK_c = \frac{\tau k}{a k_1}$$

ergibt sich für  $x$ , den Temperaturkoeffizienten des Zeitgesetzes  $C$  für alkalische Lösungen,  $x = 2 \cdot 9$ , oder abgerundet

$$x = 3.$$

Auf die gleiche Weise berechnet sich der Temperaturkoeffizient  $y$  des Zeitgesetzes  $D$  der in alkalischer Lösung verlaufenden Reaktion des Jodatzerfalles zu  $y = 6 \cdot 5$ . Dieser Zahl liegt der beobachtete Temperaturkoeffizient  $1 \cdot 4$  zugrunde. Aus den bei etwas höheren Temperaturen vorgenommenen Messungen von Dushman ergibt sich der Koeffizient  $1 \cdot 2$ . Legen wir letzteren der Berechnung zugrunde, so wird  $y = 5 \cdot 6$ . Als Mittelwert nehmen wir an:

$$y = 6.$$

Diese Werte von  $x$  und  $y$  sind bloß auf rechnerischem Wege erhältlich. Zur experimentellen Nachprüfung derselben müßten Lösungen in Anwendung kommen, in welchen die zu untersuchenden Reaktionen entweder unmeßbar rasch oder unmeßbar langsam oder zu einem unmeßbar kleinen Betrage stattfinden würden. Die ad hoc angenommene Ab-

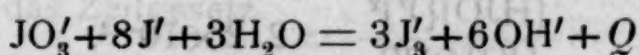


hängigkeit der Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze von der Natur der Lösungen kann nicht befremden, wenn man erwägt, daß in den beobachteten Geschwindigkeitskoeffizienten  $K_c$  und  $K_d$  Gleichgewichtskonstanten stecken.

Führen wir die Werte  $x = 3$  und  $y = 6$  in die Gleichung

$$Q = \frac{(\log y - \log x) 0.0457 \times 298^2}{-10}$$

ein, so berechnet sich für die Wärmetönung der Reaktion

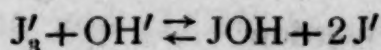


$$Q = -121 \text{ K.}$$

Dieser Wert stimmt mit dem aus thermochemischen Daten berechneten ( $Q = -67 \text{ K}$ ) sowohl dem Vorzeichen als auch der Größenordnung nach überein. Eine bessere Übereinstimmung darf nicht verlangt werden, weil sowohl die beobachteten Temperaturkoeffizienten, als auch der Vergleichswert  $Q = -67$ , welcher als kleine Differenz großer Zahlen berechnet wurde, mit erheblichen Fehlern behaftet sind.

#### Das Jod-Hypoioditgleichgewicht.

Über die Größenordnung der Konstante des Gleichgewichtes



geben die Zeitversuche in stärker alkalischen Lösungen und die Zeitgesetze A und B

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = \frac{[\text{J}']}{[\text{OH}']} K_a [\text{JOH}]^2, \quad (A)$$

$$\frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} = \frac{[\text{OH}']}{[\text{J}']^3} K_b [\text{J}_3']^2 \quad (B)$$

Auskunft. Da letztere in bezug auf die Hydroxylionkonzentration symmetrisch sind (die Potenz von  $[\text{OH}']$  ist  $-1$ , beziehungsweise  $+1$ ), so muß die Geschwindigkeit der Jodatbildung in Lösungen, in welchen die Konzentration von  $\text{JOH}$  ungefähr gleich der von  $\text{J}_3'$  ist, von der Hydroxylionkonzentration



so viel wie unabhängig sein.<sup>1</sup> Dieser Anforderung genügt Versuch 48, indem eine geringe Verminderung von  $[\text{OH}']$  beschleunigt, eine weitere verzögert (vgl. Übersicht 5). Die Bedingungen dieses Versuches sind

$$[\text{OH}'] = 1.8 \times 10^{-2},$$

$$[\text{J}'] = 2 \times 10^{-2}.$$

Setzen wir in erster Annäherung  $[\text{JOH}] = [\text{J}'_3]$ , so wird

$$\frac{[\text{HJO}][\text{J}']^2}{[\text{J}'_3][\text{OH}']} = 2.2 \times 10^{-2},$$

$$\frac{[\text{JOH}][\text{J}'][\text{H}\cdot]}{[\text{J}_2]} = 1.7 \times 10^{-13}.$$

Für die letztere Konstante fand W. C. Bray<sup>2</sup> aus Leitfähigkeitsmessungen den Wert  $6 \times 10^{-13}$ , mit welchem unser auf ganz anderem Wege erhaltener Wert sehr gut übereinstimmt.<sup>3</sup>

Diese Methode der Ermittlung der Gleichgewichtskonstante, die natürlich nur über die Größenordnung der letzteren Aufschluß geben kann, ist eine qualitativ-analytische. Das Reagens, welches anzeigt, ob im Reaktionsgemisch  $\text{J}'_3$  oder  $\text{JOH}$  oder beide zugegen sind, ist Hydroxylion. Die Wirkung des letzteren konnte aber erst nach Festlegung der Zeitgesetze *A* und *B* vorausgesagt werden.

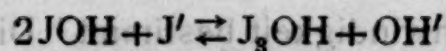
Den exakten Weg zur Ermittlung der Jod-Hypoioditgleichgewichtskonstante weisen die Zeitgesetze *A* und *B* und die letzteren zugeordneten Reaktionsmechanismen.

Im Falle der Jodatbildung nach  $\text{JOH} \rightarrow \text{JO}'_3$  lautet das dem meßbaren Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht

<sup>1</sup> Allerdings nur innerhalb eines engumgrenzten Konzentrationsbereiches.

<sup>2</sup> Amer. Chem. Soc. Journ., 32 (1910), 932.

<sup>3</sup> Zur Zeit, als vorliegende Arbeit soweit gediehen war, lag nur die Abhandlung von G. V. Sammet [Zeitschr. physik. Chemie, 53 (1905), 641] vor, welche letzterer als Größenordnung der Gleichgewichtskonstante  $10^{-10}$  bis  $10^{-8}$  angibt. Es mußte damals geschlossen werden, daß der Wert von Sammet um einige Zehnerpotenzen zu groß sei. Die später erschienene Arbeit von Bray hat mir recht gegeben.



$$\frac{[\text{JOH}]^2[\text{J}']}{[\text{J}_3\text{OH}][\text{OH}']} = k_1.$$

Führen wir den Wert von  $[\text{J}_3\text{OH}]$  in die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = k'[\text{J}_3\text{OH}]$$

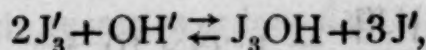
ein, so lautet das Zeitgesetz

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = \frac{k'}{k_1} \frac{[\text{JOH}]^2[\text{J}']}{[\text{OH}']} = K_a \frac{[\text{JOH}]^2[\text{J}']}{[\text{OH}']},$$

woraus sich ergibt:

$$K_a = \frac{k'}{k_1}.$$

Im Falle der Jodatbildung nach  $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$  ist das vorgelagerte Gleichgewicht



$$\frac{[\text{J}'_3]^2[\text{OH}']}{[\text{J}_3\text{OH}][\text{J}]^3} = k_2.$$

Nach Einführung von  $[\text{J}_3\text{OH}]$  in die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = k''[\text{J}_3\text{OH}]$$

ist

$$\frac{-d[\text{J}'_3]}{d\vartheta} = \frac{k''}{k_2} \frac{[\text{J}'_3]^2[\text{OH}']}{[\text{J}]^3} = K_b \frac{[\text{J}'_3]^2[\text{OH}']}{[\text{J}]^3},$$

$$K_b = \frac{k''}{k_2}.$$

In beiden Fällen ist der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang  $\text{J}_3\text{OH} \rightarrow \text{JO}'_3$ , doch sind auch hier Anzeichen dafür vorhanden, daß derselbe aus Teilreaktionen besteht, von welchen



die erste die Geschwindigkeit bestimmt.<sup>1</sup> Die Gleichheit der Zeitgesetze der beiden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen muß sich notwendig auch auf die Geschwindigkeitskoeffizienten erstrecken. Wir haben dann

$$k' = k'' = k,$$

$$k = k_1 K_a,$$

$$k = k_2 K_b$$

und nach Einsetzung der Werte von  $k_1$  und  $k_2$  und Division der beiden letzten Gleichungen

$$\frac{[J'_3][OH']}{[JOH][J']^2} = \sqrt{\frac{K_a}{K_b}}.$$

Setzen wir für  $K_a$  und  $K_b$  die für 25° geltenden Werte  $K_a = 87$  und  $K_b = 2$ , so wird

$$\frac{[J'_3][OH']}{[JOH][J']^2} = 6.6$$

und nach Einführung des Trijodiongleichgewichtes

$$\frac{[J_2][J']}{[J'_3]} = 1.33 \times 10^{-3},$$

$$\frac{[J_2][OH']}{[JOH][J']} = 0.88 \times 10^{-2} = 10^{-2}.$$

Nach den Messungen von W. C. Bray<sup>2</sup> hat obige Konstante den Wert  $1.7 \times 10^{-2}$ . Die Übereinstimmung ist eine hinreichende.

Man könnte noch der Meinung sein, daß in den von Bray untersuchten Jodlösungen die unterjodige Säure nicht als JOH, sondern als  $J_3OH$  zugegen war. Trifft man diese Annahme, so berechnet sich aus den Bray'schen Zahlen  $[J_2] = 1.32 \times 10^{-3}$  und  $[H\cdot] = [J'] = [J_3OH] = 9.4 \times 10^{-6}$  das Gleichgewicht

$$\frac{[J_3OH][J'][H\cdot]}{[J_2]^2} = 4.8 \times 10^{-10}$$

<sup>1</sup> Als meßbare Teilreaktion wurde seinerzeit  $J_3OH \rightarrow J\cdot$  angenommen.

<sup>2</sup> Amer. Chem. Soc. Journ., 32 (1910), 932.



als das von Bray gemessene. Führen wir in diese Gleichung das von uns auf kinetischem Wege gefundene Jod-Unterjodigsäuregleichgewicht ein, so erhalten wir

$$\frac{[J_2][JOH]}{[J_3OH]} = 2 \cdot 4 \times 10^{-3},$$

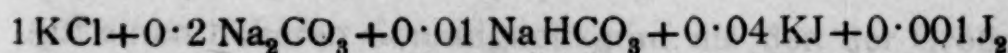
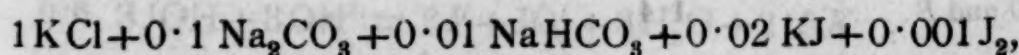
d. h. die Dissoziationskonstante der »untertrijodigen Säure« ist von ungefähr gleicher Größenordnung wie die des Trijodions. Es ist dies ein Resultat, das mit allen unseren bisherigen Annahmen über die Natur der untertrijodigen Säure im Einklang steht.

Würde man aus den Bray'schen Messungen das Jod-Unterjodigsäuregleichgewicht unter Miteinbeziehung der Dissoziationskonstante von  $J'_3$  und der mutmaßlichen von  $J_3OH$  Neuberechnen, so würde sich kein wesentlich anderer Wert ergeben als der von Bray berechnete. Wir können auf diese Umrechnung um so mehr verzichten, als weder die Genauigkeit der Bray'schen Zahlen<sup>1</sup> und noch weniger die der unseren eine derartige Berechnung gerechtfertigt erscheinen läßt. Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, daß auf Grund des Ergebnisses der Arbeit von W. C. Bray und der vorliegenden die Größenordnung der Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[J_2][OH']}{[JOH][J']} = 10^{-2}$$

als sichergestellt gelten kann.

Zur Beurteilung der Vorgänge in stark alkalischen Jodlaugen wäre noch die Kenntnis der Ionisationskonstanten von JOH und  $J_3OH$  wünschenswert. Daß die unterjodige Säure unter Umständen die Rolle eines Basenhydroxyds übernimmt, konnte auch in vorliegender Arbeit festgestellt werden. Als gelegentlich des Studiums der Elektrolytwirkung die Reaktionsgemische



<sup>1</sup> Nach einer brieflichen Mitteilung nimmt Herr Bray für seine Zahl nur eine Genauigkeit von 50 oder 100% in Anspruch.

hergestellt wurden, zeigte sich, daß zufolge Bildung von Jodchlorid das Jod-Hypoioditgleichgewicht stark nach der Hypoioditseite verschoben war. Die Lösungen zeigten grünlichgelbe Farbe und wurden auch durch überschüssige arsenige Säure nicht vollständig reduziert. Die Jodatbildung, die unter den gewählten Bedingungen, aber ohne Zusatz von KCl sehr rasch vor sich geht, verlief in ihnen außerordentlich träge. Nach einem Jahre waren die zwei Lösungen noch deutlich gelb. Ein Zusatz von Natriumchlorid hatte nicht den gleichen Effekt wie der von KCl. Es macht dies wahrscheinlich, daß in obigen Lösungen nicht JCl, sondern KCl.JCl vorlag.<sup>1</sup>

Zwecks Ermittlung der Wärmetönung der Jodhydrolyse berechnen wir auf dem im vorhergehenden Kapitel gekennzeichneten Weg den für alkalische (NaOH-) Lösungen geltenden Temperaturkoeffizienten des Zeitgesetzes *B*. Derselbe ergibt sich zu 3·6. Diesem Werte liegt die Voraussetzung zugrunde, daß sich der gefundene Wert 6 auf Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub>-Lösungen beziehe. Da in Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lösungen ungefähr der gleiche Koeffizient gefunden wurde, so muß nach unseren Annahmen über den Reaktionsmechanismus auf die Gleichheit der Ionisationswärmen des zweiten Wasserstoffatoms der Kohlensäure und des dritten Wasserstoffatoms der Phosphorsäure geschlossen werden, was der Größenordnung nach wirklich zutrifft. Jedenfalls liegt die Differenz noch innerhalb der Versuchsfehler bei der Ermittlung des Temperaturkoeffizienten.

#### Übersicht 9.

Zeitgesetz	Temperaturkoeffizient <sup>2</sup> in der Lösung von		
	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH
A .....	—	—	<b>2·1</b>
B .....	—	<b>6</b>	3·6
C .....	—	<b>23</b>	3·0
D und E....	<b>1·4</b>	—	6·0

<sup>1</sup> Vgl. H. L. Wells und H. L. Wheeler, Zeitschr. anorgan. Chemie, 1 (1892), 442.

<sup>2</sup> Die beobachteten Werte sind in fetten Lettern gesetzt.



Die Übersicht 9 gibt die gefundenen und berechneten Temperaturkoeffizienten aller unserer Zeitgesetze wieder.

Aus den Temperaturkoeffizienten 2·1, beziehungsweise 3·6 der Zeitgesetze *A*, beziehungsweise *B* berechnet sich die Wärmetönung der Jodhydrolyse nach den Formeln

$$\frac{[J'_3][OH']}{[JOH][J']^2} = \sqrt{\frac{K_a}{K_b}},$$

$$J'_3 + OH' = JOH + 2J' + Q,$$

$$\frac{1}{2} \log \frac{K_a}{K_b} - \frac{1}{2} \log \frac{2 \cdot 1 K_a}{3 \cdot 6 K_b} = \frac{-10Q}{0 \cdot 0457 \times 298^2},$$

$$Q = -47 \cdot 5 K.$$

Ziehen wir die Wärmetönung

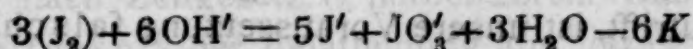
$$J_2 + J' = J'_3 + 37 \cdot 6 K$$

heran, so ergibt sich für die Jodhydrolyse

$$J_2 + OH' = JOH + J' - 10 K.$$

Die Reaktionswärme der Bildung von JOH aus gelöstem Jod und Alkalihydroxyd ist also klein und negativ. Es stimmt dies mit den Beobachtungen von Berthelot, wonach die Hypojoditbildung von einer Temperaturerniedrigung begleitet ist, überein. Die geringe Wärmetönung macht es erklärlich, daß der Temperaturkoeffizient des Zeitgesetzes *A* trotz des dem meßbaren Vorgange vorgelagerten Gleichgewichtes ein normaler ist.

Die von M. Berthelot gemessene Reaktionswärme



zerfällt nach obigem Ergebnis in folgende Teilwärmern:

$$(J_2) + H_2O = J_2 - 63 \cdot 7 K,$$

$$J_2 + OH' = JOH + J' - 10 K,$$

$$3JOH + 3OH' = 2J' + JO'_3 + 3H_2O + 215 K.$$

Auf einen höheren Genauigkeitsgrad als den der Größenordnung können die beiden letzten Werte nicht Anspruch erheben.



### Reguliergesetz und Reaktionsstufenregel.

Der in der vorliegenden Arbeit beobachtete Fall eines Zeitgesetzwechsels, welcher es mit sich bringt, daß ein und dieselbe Reaktion je nach den Versuchsbedingungen bald nach dem einen, bald nach dem anderen Zeitgesetz verläuft, ist äußerst auffallend und bedarf einer näheren Erörterung. Man könnte der Meinung sein, daß die beiden durch die Zeitgesetze *B* und *C* wiedergegebenen Vorgänge nebeneinander verlaufen, koexistieren und den Gesamtvorgang<sup>1</sup> durch folgende Gleichung beschreiben:

$$v = \frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = \left(2 \frac{[OH'] [J'_3]^2}{[J]^3}\right)_b + \left(1.5 \times 10^{11} \frac{[OH']^4 [J'_3]^3}{[J]^6}\right)_c.$$

Unter den Bedingungen des Versuches 80 verläuft die Jodatbildung erfahrungsgemäß nach Zeitgesetz *B*. Diese Bedingungen sind annähernd:

$$[OH'] = 2 \times 10^{-3},$$

$$[J'_3] = 10^{-3},$$

$$[J] = 2 \times 10^{-2}.$$

Setzen wir diese Werte in die *v*-Gleichung ein, so wird

$$v = (0.0005)_b + (37.5)_c,$$

d. h. unter den Verhältnissen, unter welchen nachgewiesenermaßen die Reaktion dem Zeitgesetz *B* unterliegt, würde unter der gemachten Voraussetzung der Koexistenz der beiden Zeitgesetze der Umsatz praktisch nur nach *C* erfolgen müssen. Da dies nicht zutrifft, ist unsere Voraussetzung falsch. Unter den Bedingungen, unter welchen das Zeitgesetz *B* zu Recht besteht, kann die Jodatbildung dem Zeitgesetz *C* nicht gehorchen.

In der Lösung des Versuches 93 verläuft die Jodatbildung nach *C*. In dieser Lösung ist

$$[OH'] = 8 \times 10^{-5},$$

$$[J'_3] = 5 \times 10^{-2},$$

$$[J] = 2 \times 10^{-1}.$$

<sup>1</sup> Temperatur 25° C.

Setzen wir diese Werte in die  $v$ -Gleichung, so wird

$$v = (0.00005)_b + (0.000012)_c,$$

d. h. unter den Verhältnissen, unter welchen das Experiment den Verlauf nach Zeitgesetz  $C$  erwiesen hat, würden im Falle der Richtigkeit unserer Annahme der Koexistenz der beiden Zeitgesetze zirka 80% des Jodes nach  $B$  reagieren müssen.

Noch deutlicher ergibt sich das Unzutreffende der gemachten Annahme, wenn wir  $v$  auf gleiche Jodkonzentration, etwa auf  $[J'] = 10^{-3}$ , beziehen. Es ist dies ohne weiteres zulässig, weil  $k_2$ , beziehungsweise  $k_3$  in den extremen Fällen wirklich konstant, also von der Jodkonzentration unabhängig sind. Für  $[OH'] = 2 \times 10^{-3}$  und  $[J'] = 2 \times 10^{-2}$  (Versuch 80) wird dann

$$v = (0.0005)_b + (37.5)_c$$

und für  $[OH'] = 8 \times 10^{-5}$  und  $[J'] = 2 \times 10^{-1}$  (Versuch 93):

$$v = (2 \times 10^{-8})_b + (9.6 \times 10^{-11})_c.$$

Es muß darum gesagt werden, daß die Annahme der Koexistenz der Zeitgesetze  $B$  und  $C$  mit dem Erfahrungsmaterial im größten Widerspruch steht und daher haltlos ist.

Es ist im vorhergehenden mehrmals darauf hingewiesen worden, daß es die Geschwindigkeit ist, die bestimmt, ob die Jodatbildung mehr nach dem einen oder mehr nach dem anderen Zeitgesetz vor sich geht, indem alle Umstände, die beschleunigend wirken, den Verlauf nach Zeitgesetz  $B$ , und alle Umstände, welche die Geschwindigkeit hemmen, den Verlauf nach Zeitgesetz  $C$  herbeiführen. Das allgemein gültige Zeitgesetz der Jodatbildung aus Jod ist danach eine Funktion der Geschwindigkeit. Es macht dies wahrscheinlich, daß der beobachtete Zeitgesetzwechsel unter eine von mir wiederholt dargelegte<sup>1</sup> Gesetzmäßigkeit fällt, welche letztere einer Präzisierung der bekannten »Reaktionsstufen-

<sup>1</sup> Vgl. z. B. A. Skrabal, Zeitschr. für Elektrochemie, 11 (1905), 653; Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319 und besonders 370; Zeitschr. für Elektrochemie, 14 (1908), 529.



regel« gleichkommt. Dieser Gesetzmäßigkeit gegenüber erweist sich die Stufenregel lediglich als ein spezieller, bei näherer Betrachtung sogar relativ selten zutreffender Grenzfall, weshalb ich der allgemeingültigen Gesetzmäßigkeit einen eigenen Namen geben und sie als »Reguliergesetz« bezeichnen will.

In der allgemein üblichen Fassung ist die Stufenregel falsch, weil mit den Tatsachen nicht in Einklang zu bringen,<sup>1</sup> und auch die Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite bieten einen Beleg hierfür. So sollten bei der Einwirkung von Chlor auf Lauge sämtliche Reaktionsstufen, als da wenigstens sind Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat, durchlaufen werden, bevor es zur Bildung von Chlorion und Sauerstoff, der stabilen Endstufe, kommt. Nun läßt sich sowohl bei der Einwirkung von Chlor auf Alkali als auch bei dem freiwilligen Zerfall von Hypochlorit Sauerstoffentwicklung beobachten. Letztere kann aber nicht über Chlorat und Perchlorat erfolgt sein, wie es die Stufenregel verlangt, weil Chlorat und Perchlorat außerordentlich reaktionsträge sind und bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff nicht meßbar abzugeben vermögen.<sup>2</sup>

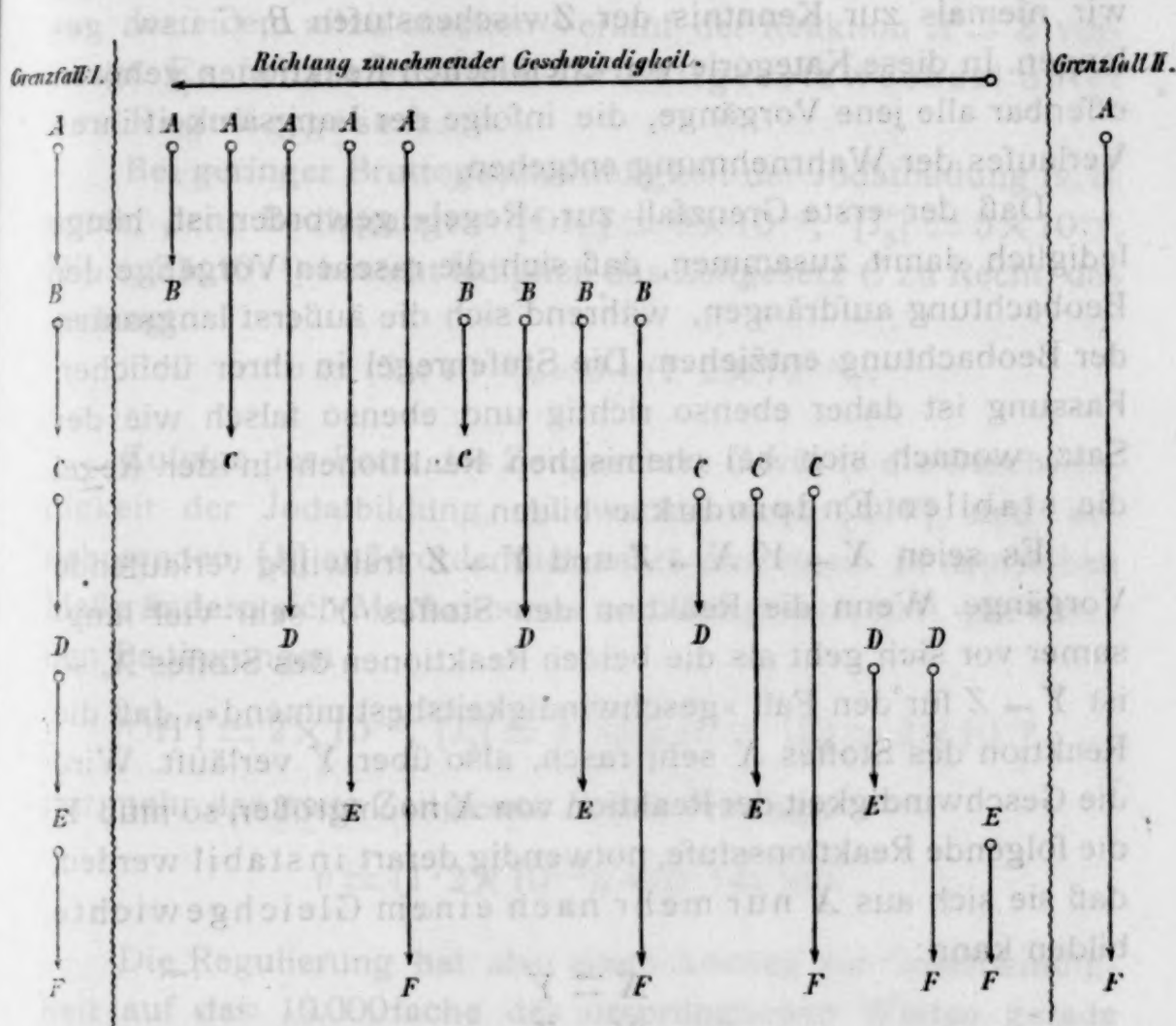
Das Reguliergesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit eines Vorganges und der Stabilität der Reaktionsprodukte her, indem es besagt, daß bei kleiner Geschwindigkeit stabilere, bei großer Geschwindigkeit weniger stabile Produkte aus der Reaktion hervorgehen. Ist einmal zufolge raschen Verlaufes ein weniger stabiles Produkt erreicht, so verläuft die weitere Reaktion der Bildung des stabileren Produktes sehr gehemmt. Es ist einleuchtend, daß dieser Verhalt einer Regulierung jener Geschwindigkeit, mit

<sup>1</sup> Vgl. u. a. G. Tammann, Zeitschr. physik. Chemie, 69 (1909), 569, und hierzu A. Skrabal, Zeitschr. physik. Chemie, 73 (1910), 171.

<sup>2</sup> Man könnte einwenden, daß die Sauerstoffentwicklung dennoch über Chlorat und Perchlorat, aber über jene reaktionsfähigen Formen von Chlorat und Perchlorat, die man als »status nascendi« oder »status reagendi« bezeichnet, verläuft. Letzteres zugegeben verlangt aber die Stufenregel in ihrer üblichen Fassung, daß unbedingt auch die beständigen, faßbaren Formen von Chlorat und Perchlorat durchlaufen werden, was, wie gesagt, in Hinblick auf die Reaktionsträgheit dieser Stoffe ausgeschlossen ist.



welcher das reagierende System seiner stabilsten Lage, der zeitlosen Gleichgewichtslage zustrebt, gleichkommt. Die Regulierung verhindert nicht zu kleine, wohl aber zu große Geschwindigkeiten und erinnert auch in dieser Hinsicht an den Regulator einer Dampfmaschine.



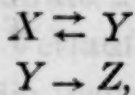
Ist  $A \rightarrow F$  die Gleichung einer Reaktion, die von der Ausgangsform  $A$  zur stabilen Endform  $F$  führt, und sind  $B, C$  usw. die Reaktionsstufen, welche durchlaufen werden können, so läßt sich das Reguliergesetz durch das vorstehende Schema versinnbildlichen.

Das Reguliergesetz läßt zwei Grenzfälle als möglich zu. Der eine entspricht jenem, in welchem alle Stufen  $A, B, C$  usw. mit der größtmöglichen Geschwindigkeit reagieren. In diesem Falle, in welchem die Stufenregel in ihrer gewöhnlichen Fassung uneingeschränkte Gültigkeit besitzt, müssen alle Stufen durchlaufen werden.

Der andere Grenzfall tritt ein, wenn das Ausgangssystem mit der kleinstmöglichen Geschwindigkeit reagiert. Dann bildet sich aus  $A$  direkt die stabilste Form  $F$ . Würden alle chemischen Reaktionen diesem Grenzfall, der gerade das Gegenteil von der Reaktionsstufenregel besagt, entsprechen, so würden wir niemals zur Kenntnis der Zwischenstufen  $B$ ,  $C$  usw. gelangen. In diese Kategorie von chemischen Reaktionen gehören offenbar alle jene Vorgänge, die infolge der Langsamkeit ihres Verlaufes der Wahrnehmung entgehen.

Daß der erste Grenzfall zur »Regel« geworden ist, hängt lediglich damit zusammen, daß sich die raschen Vorgänge der Beobachtung aufdrängen, während sich die äußerst langsamen der Beobachtung entziehen. Die Stufenregel in ihrer üblichen Fassung ist daher ebenso richtig und ebenso falsch wie der Satz, wonach sich bei chemischen Reaktionen in der Regel die stabilen Endprodukte bilden.

Es seien  $X \rightarrow Y$ ,  $X \rightarrow Z$  und  $Y \rightarrow Z$  freiwillig verlaufende Vorgänge. Wenn die Reaktion des Stoffes  $Y$  sehr viel langsamer vor sich geht als die beiden Reaktionen des Stoffes  $X$ , so ist  $Y \rightarrow Z$  für den Fall »geschwindigkeitsbestimmend«, daß die Reaktion des Stoffes  $X$  sehr rasch, also über  $Y$  verläuft. Wird die Geschwindigkeit der Reaktion von  $X$  noch größer, so muß  $Y$ , die folgende Reaktionsstufe, notwendig derart instabil werden, daß sie sich aus  $X$  nur mehr nach einem Gleichgewichte bilden kann:



und wir haben den Fall vor uns, wo dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang  $Y \rightarrow Z$  ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht  $X \rightleftharpoons Y$  vorgelagert ist. In das Zeitgesetz des Bruttovorganges  $X \rightarrow Z$  treten die Konstante und die potenzierten Konzentrationen des Gleichgewichtes  $X \rightleftharpoons Y$ . Alle unsere Zeitgesetze  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $E$  fallen danach unter das Reguliergesetz und ich zweifle nicht daran, daß auch die in letzter Zeit so zahlreich aufgedeckten Reaktionen hoher Ordnung das gleiche tun.

Unserem Vorgang  $X \rightleftharpoons Y \rightarrow Z$  kommt ein bestimmtes Zeitgesetz zu. Ändern wir seine Geschwindigkeit (Änderung der



Konzentrationen, der Temperatur), so kann dies mitunter dazu führen, daß die »Regulierung« in Wirksamkeit tritt, die darin besteht, daß es zur Bildung einer anderen Zwischenreaktionsstufe  $Y'$  kommt:  $X \rightleftharpoons Y' \rightarrow Z$ . Es tritt der Zeitgesetzwechsel ein, der einem allzu raschen Verlauf der Reaktion  $X \rightarrow Z$  vorbeugt. Es fällt also auch der Zeitgesetzwechsel unter das Reguliergesetz.

Bei geringer Bruttogeschwindigkeit der Jodatbildung (z. B. unter den Bedingungen  $[\text{OH}'] = 8 \times 10^{-5}$ ,  $[\text{J}'_3] = 5 \times 10^{-2}$ ,  $[\text{J}'] = 2 \times 10^{-1}$ ) besteht lediglich das Zeitgesetz  $C$  zu Recht, das verlangt:

$$v = (5 \times 10^{-5})_b \times 0 + (1 \cdot 2 \times 10^{-5})_c.$$

Zufolge der Form des Zeitgesetzes  $C$  würde die Geschwindigkeit der Jodatbildung mit wachsendem  $[\text{OH}']$  und abnehmendem  $[\text{J}']$  außerordentlich rasch ansteigen. In demselben Maße ändern sich Mechanismus und Zeitgesetz; z. B. gilt unter den Bedingungen

$$[\text{OH}'] = 2 \times 10^{-3}, [\text{J}'_3] = 1 \cdot 55 \times 10^{-4}, [\text{J}'] = 2 \times 10^{-2}$$

nur mehr das neue Zeitgesetz  $B$ , das verlangt:

$$v = (1 \cdot 2 \times 10^{-5})_b + (0 \cdot 14)_c \times 0.$$

Die Regulierung hat also einen Anstieg der Geschwindigkeit auf das 10.000fache des ursprünglichen Wertes gerade verhindert.

Dem allgemeingültigen Zeitgesetz, das die Vorausberechnung der Geschwindigkeit  $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$  unter allen Versuchsbedingungen gestattet, kann folgende Form gegeben werden:

$$v = 2(1-\alpha) \frac{[\text{OH}'][\text{J}'_3]^2}{[\text{J}]^3} + 1 \cdot 5 \times 10^{11} \alpha \frac{[\text{OH}]^4[\text{J}'_3]^3}{[\text{J}]^6}.$$

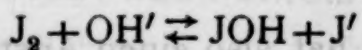
In dieser Formel würde  $\alpha$  keine Konstante, sondern eine Funktion von  $v$  vorstellen müssen. Letztere muß so beschaffen sein, daß  $\alpha = 1$ , wenn  $v$  sehr klein, und  $\alpha = 0$ , wenn  $v$  sehr groß ist. Die Aufdeckung der Funktion  $\alpha = f(v)$  oder die mathematische Formulierung des Reguliergesetzes wird für die chemische Kinetik von allgemeiner Bedeutung sein.



An der Hand des allgemeingültigen Zeitgesetzes läßt sich über den allgemeinen Charakter des zeitlichen Verlaufes der Reaktion  $J'_3 \rightarrow JO'_3$  bei konstanter Temperatur und konstanten Konzentrationen von Hydroxyl- und Jodion folgendes voraussagen. Solange  $[J'_3]$  und daher auch die Geschwindigkeit  $v$  groß ist, werden die Koeffizienten zweiter Ordnung Konstanz ergeben und die Koeffizienten dritter Ordnung stark ansteigen (Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes *B*). Mit abnehmender Konzentration von  $J'_3$  erhalten die  $k_2$ -Werte ein Gefälle und der Anstieg der  $k_3$ -Werte wird geringer (Gebiet, in welchem die Geschwindigkeitsregulierung am wirksamsten ist). Bei sehr kleinen Werten von  $[J'_3]$  und  $v$  werden die  $k_2$ -Werte stark fallen und die  $k_3$ -Werte konstant sein (Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes *C*). Die über ein entsprechend großes Konzentrations-Zeitintervall ausgedehnten Versuche (z. B. Versuch 1 und 3) lassen das Gesagte genügend deutlich erkennen.

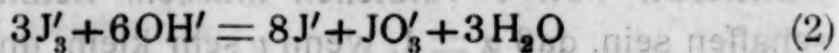
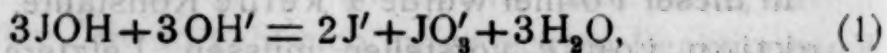
#### Zusammenfassung.

In den Jod und Hydroxylion enthaltenden Lösungen stellt sich mit relativ großer Geschwindigkeit das »Jod-Hypo-joditgleichgewicht«



ein. Letzteres ist zeitlich instabil, denn weder JOH noch  $J_2$  kann neben  $OH'$  bestehen, ohne der Umwandlung in Jodat zu unterliegen.

Durch geeignete Wahl der Konzentrationen hat man es in der Hand, das Jod-Hypo-joditgleichgewicht praktisch vollständig nach der einen oder der anderen Seite der Reaktionsgleichung zu verschieben und die der zeitlichen Messung zugänglichen Bruttovorgänge



herbeizuführen.

Das Zeitgesetz *A* der ersten Reaktion wurde in den vorhergehenden Arbeiten ermittelt. Es wurde für 25° C., der

Temperatur, auf welche sich auch die folgenden Zeitgesetze beziehen, gefunden:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = 87 \frac{[\text{J}'][\text{JOH}]^2}{[\text{OH}']} \quad (A)$$

Der Temperaturkoeffizient ist 2·1.

Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Reaktion (2) war Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Zur Verwendung gelangten Reaktionsgemische, in denen die Hydroxylionkonzentration klein, aber konstant war.

Die Zeitversuche ergaben, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von E. L. C. Forster, daß die Jodatbildung durch Hydroxylion beschleunigt und durch Jodion verzögert wird, daß also die Zeitgleichung

$$\frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} = \frac{[\text{OH}']^x}{[\text{J}']^y} K [\text{J}_3']^z,$$

in welcher  $x$ ,  $y$  und  $z$  positive Zahlen sind, zu Recht besteht. Es wurde außerdem festgestellt, daß Elektrolyte hemmend und Temperaturerhöhung außerordentlich fördernd auf die Jodatbildung wirken.

Die Werte von  $x$ ,  $y$  und  $z$  erwiesen sich als von den Versuchsbedingungen abhängig. Bei relativ großem  $[\text{OH}']$  und kleinem  $[\text{J}']$  wurde  $z = 2$ , bei kleinem  $[\text{OH}']$  und großem  $[\text{J}']$  wurde  $z = 3$  gefunden und hieraus auf das Bestehen zweier Zeitgesetze, nach welchen die Jodatbildung je nach den Versuchsbedingungen verläuft, geschlossen. Das Zeitgesetz  $B$  hat für große Geschwindigkeiten, das Zeitgesetz  $C$  für kleine Geschwindigkeiten Gültigkeit. Bei mittleren Geschwindigkeiten geht die Jodatbildung zu einem Bruchteil nach  $B$ , zu dem anderen nach  $C$  vor sich. Alle Momente, welche die Geschwindigkeit erhöhen, führen den Verlauf nach Zeitgesetz  $B$ , alle Momente, die hemmend wirken, den Verlauf nach Zeitgesetz  $C$  herbei.

Das Zeitgesetz  $B$  hat die Form

$$\frac{-d[\text{J}_3']}{d\vartheta} = 2 \frac{[\text{OH}'][\text{J}_3']^2}{[\text{J}']^3} \quad (B)$$



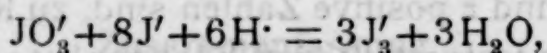
Es wurde nach der Methode von Harcourt und Esson ermittelt. Die Reaktion, die zufolge ihres raschen Verlaufes an der Grenze der Meßbarkeit liegt, wurde in einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gemessen. Ihr Temperaturkoeffizient ist 6.

Das Zeitgesetz C hat die Form

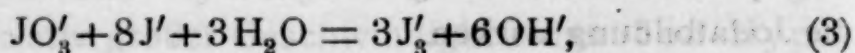
$$\frac{-d[J'_3]}{d\vartheta} = 1.5 \times 10^{11} \frac{[\text{OH}']^4 [J'_3]^3}{[J]^6} \quad (C)$$

Es wurde in einer Carbonat-Bicarbonatlösung nach der Methode der konstanten Geschwindigkeit ermittelt. Die Reaktion ist dreizehnter Ordnung. Ihr Temperaturkoeffizient ist 23. Letzterer sowie die Reaktionsordnung sind demnach ganz außergewöhnlich hoch. Die dem Zeitgesetze C gehorchenden Reaktionen liegen zufolge der Langsamkeit ihres Verlaufes hart an der Grenze der Meßbarkeit.

Die Reaktion der Jodatbildung nach Zeitgesetz C steht in naher Beziehung zur inversen Reaktion des Jodaterfalles nach



beziehungsweise



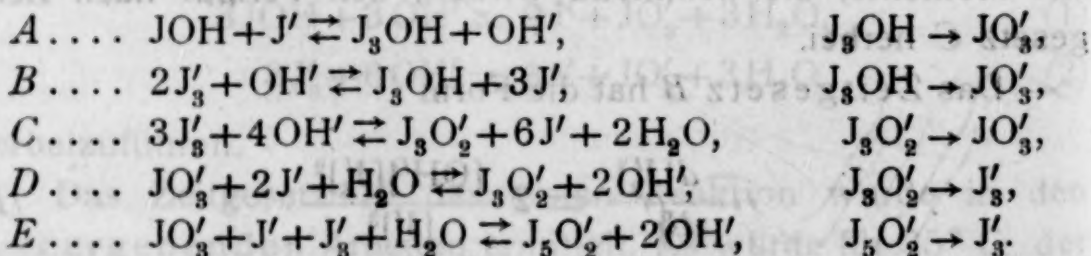
für welche S. Dushman in einer Essigsäure-Acetatlösung die Zeitgesetze

$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = 2 \times 10^{-18} \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}]^2}{[\text{OH}]^2}, \quad (D)$$

$$\frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = 0.7 \times 10^{-18} \frac{[\text{JO}'_3][\text{J}][\text{J}'_3]}{[\text{OH}]^2} \quad (E)$$

und den Temperaturkoeffizienten 1.4 gefunden hat.

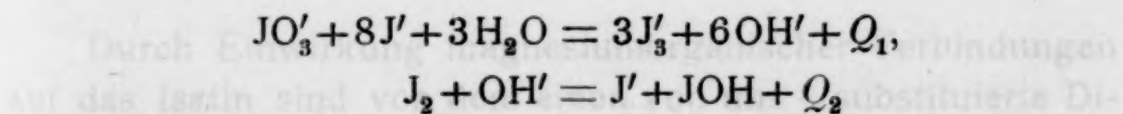
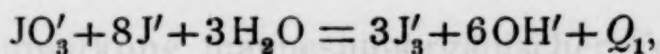
Die Zeitgesetze A bis E machen für die zugehörigen Reaktionen folgende Reaktionswege äußerst wahrscheinlich:





Die Stoffe  $J_3OH$ , beziehungsweise  $J_3O'_2$  und  $J_5O'_2$  sind analog den Polyjodiden als lockere Verbindungen von Jod mit  $JOH$ , beziehungsweise  $JO'_2$ , dem Anion der jodigen Säure, aufzufassen. Sie entstehen nach sich sehr rasch einstellenden Gleichgewichten und ihr weiterer zu  $JO'_3$ , beziehungsweise  $J'_3$  führender Zerfall ist für die einzelnen Bruttovorgänge geschwindigkeitsbestimmend.

Auf Grund der Zeitgesetze *A* bis *E* und der letzteren zugeordneten Reaktionsmechanismen konnten nach einem, im Prinzip neuen Verfahren aus den Geschwindigkeitskoeffizienten die Konstanten des Jod-Jodatgleichgewichtes und Jod-Hypoioditgleichgewichtes und aus den Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze die Wärmetönungen der Reaktionen



in guter Übereinstimmung mit den bekannten, auf anderem Wege ermittelten Werten berechnet werden.

Es wurde schließlich gezeigt, daß der bei der Bildung von Jodat aus Jod und Hydroxylion beobachtete Zeitgesetzwechsel unter eine allgemeine Gesetzmäßigkeit fällt, die näher erörtert und als »Reguliergesetz« bezeichnet wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1909 angefangen und im Mai 1911 abgeschlossen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Vorstand unseres Laboratoriums, meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Georg Vortmann, für die Unterstützung und Förderung meiner Arbeit auch an dieser Stelle meines Dankes zu versichern.

Die stationäre Jodkonzentration  $J_0$  und die stationäre Jodkonzentration  $J_0$  sind als Jodkonzentrationen von Jod mit Jod-  
konzentration  $J_0$  und Jodkonzentration  $J_0$  der Jodkonzentration  $J_0$  und  
konzentration  $J_0$  nach sich selbst einstellend  
Gleichgewichten und die weitere zu  $J_0$  Beziehung  
weise  $J_0$  führender Zustand ist für die einzelnen Bruttovorgänge  
geschwindigkeitsbestimmend.

Auf Grund der Zeitgesetze A bis E und der letzten  
angegebenen Reaktionsgleichungen können nach einem im  
Folgenden neuen Verfahren aus den Geschwindigkeits-  
konstanten die Konstanten des Jod-Jodsystems  
gewonnen und Jod-Hydroxyd-Gleichgewicht und aus  
den Temperaturkonstanten der Zeitgesetze die Werte  
für die Reaktionen  $J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$  und  $J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$  erhalten.

Die Reaktion  $J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$  ist  
in der Tabelle 1 dargestellt und die Beziehung  
zwischen  $J_0$  und  $J_0$  ist in der Tabelle 2 dargestellt.  
In der Tabelle 3 ist die Beziehung zwischen  $J_0$  und  $J_0$  dargestellt.  
Die ermittelten Werte sind in der Tabelle 4 dargestellt.

Es wurde schließlich gezeigt, daß der Jod-Jod-  
Jod aus Jod und Hydroxyd, d. h. Jod-Jod-  
Wechsel unter einer allgemeinen Geschwindigkeit fällt, die näher  
erörtert und als „Regelgesetz“ bezeichnet wurde.

(1) Die vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1909 angefangen  
und im Mai 1911 abgeschlossen. Es ist eine angenehme  
Pflicht, den Vorleser unseres Laboratoriums, Herrn hochver-  
ehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Georg Vortmann, für die Unter-  
stützung und Förderung meiner Arbeit auch an dieser Stelle  
meinen Dankes zu versichern.

A	$J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$	$J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$
B	$J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$	$J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$
C	$J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$	$J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$
D	$J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$	$J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$
E	$J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$	$J_0 + OH^- \rightleftharpoons J_0 + OH^-$



# Einige neue Abkömmlinge des Dioxindols

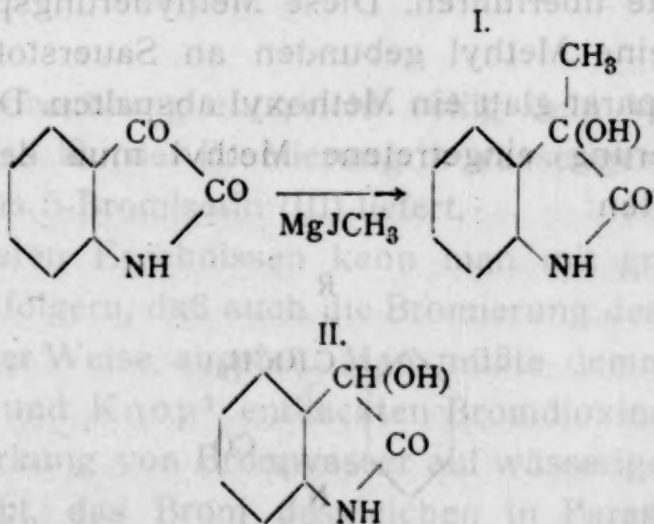
von

**Moritz Kohn und Alfons Ostersetzer.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien und aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf das Isatin sind von dem einen von uns <sup>1</sup> substituierte Dioxindole mit tertiärer Hydroxylgruppe erhalten worden. Es ist seinerzeit das Phenylderivat, das  $\alpha$ -Naphthyderivat, das Benzylderivat und das *p*-Bromphenylderivat beschrieben worden. Es ist nunmehr auch gelungen, das 3-Methylderivat des Dioxindols (I) durch Behandlung des Isatins mit Magnesiummethyljodid zu gewinnen.

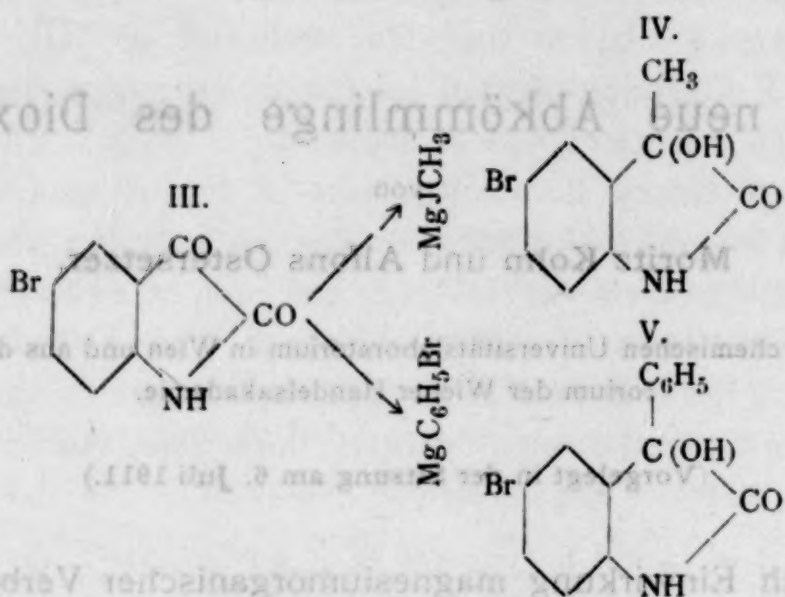


Wie a priori zu erwarten stand, weist dieses 3-Methyldioxindol mit dem Dioxindol (II) eine weitgehende Ähnlichkeit

<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1910, 747 u. f.

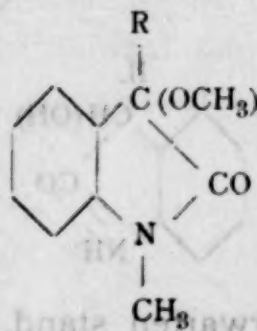


auf. Es liefert ebenso wie das Dioxindol schon mit Bromwasser in der Kälte ein Monobromprodukt. Die Grignard'sche Reaktion läßt sich auch auf das 5-Bromisatin (III) übertragen.



Dasselbe gibt bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid das 3-Methyl-5-bromdioxindol (IV), bei der Einwirkung von Magnesiumphenylbromid das 3-Phenyl-5-Bromdioxindol (V).

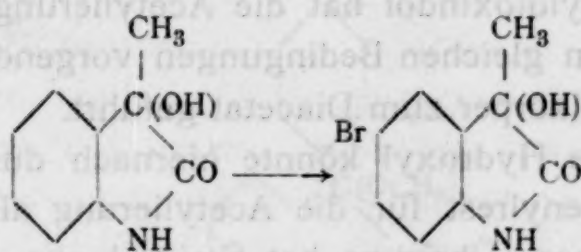
Durch Methylierung mittels Dimethylsulfat und Kali lassen sich die substituierten Dioxindole mit tertiärem Hydroxyl, wie durch eine Reihe von Analysen erwiesen wurde, in Dimethylderivate überführen. Diese Methylierungsprodukte enthalten das eine Methyl gebunden an Sauerstoff, da sie in Zeisel's Apparat glatt ein Methoxyl abspalten. Das zweite bei der Methylierung eingetretene Methyl muß demgemäß am Stickstoff haften:



Eine quantitative Bestimmung des Methyis am Stickstoff nach Herzig-Meyer hat sich als nicht ausführbar erwiesen.

Daß Dimethylsulfat bei Gegenwart von Alkali auch alkoholisches Hydroxyl veräthern kann, erscheint uns besonders bemerkenswert.

Die Struktur des bereits erwähnten Bromproduktes des Methylindoxindols konnte dadurch festgestellt werden, daß es sich als identisch erwies mit dem Brommethylindoxindol (IV), welches durch Behandlung des Bromisatins mit Magnesiummethyljodid entsteht. Die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Brommethylindoxindole zeigten, wie dem experimentellen Teile des näheren zu entnehmen ist, den gleichen Schmelzpunkt. Auch der Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigte keine Depression. Zur weiteren Identifizierung wurden die beiden Brommethylindoxindole verschiedener Provenienz mit Kali und Dimethylsulfat methyliert. Die so gewonnenen Methylierungsprodukte besaßen genau den gleichen Schmelzpunkt, ihr Gemenge schmolz ohne eine Spur einer Depression. Daraus geht also hervor, daß bei der direkten Bromierung des Methylindoxindols das Brom in die Parastellung zur Imidogruppe tritt:

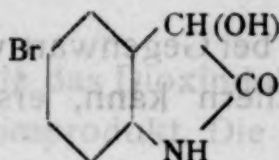


Diese Beobachtung entspricht völlig dem Verhalten des Isatins, welches bei der Bromierung in wässriger Suspension bekanntlich das 5-Bromisatin (III) liefert.

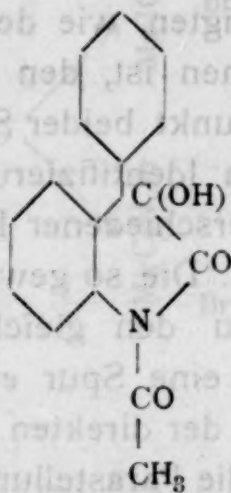
Aus unseren Ergebnissen kann man mit großer Wahrscheinlichkeit folgern, daß auch die Bromierung des Dioxindols sich in gleicher Weise abspielt. Man müßte demnach in dem von Baeyer und Knop<sup>1</sup> entdeckten Bromdioxindol, welches bei der Einwirkung von Bromwasser auf wässrige Dioxindollösung entsteht, das Brom desgleichen in Parastellung zur Imidogruppe annehmen:

<sup>1</sup> Annalen, 140, 19.





Das Phenyldioxindol läßt sich durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in ein Monoacetylprodukt überführen. Wir glauben demselben die Struktur eines N-Acetylproduktes zu schreiben zu müssen:



Beim Methyldioxindol hat die Acetylierung, wiewohl sie unter genau den gleichen Bedingungen vorgenommen wurde, wie beim Phenylkörper zum Diacetat geführt.

Das tertiäre Hydroxyl könnte hiernach durch den daran gebundenen Phenylrest für die Acetylierung als sterisch behindert erscheinen. Übrigens hat Suida<sup>1</sup> aus dem Dioxindol durch Acetylierung vor einer Reihe von Jahren desgleichen ein Monoacetylprodukt (N-Acetyldioxindol) erhalten, während bei der Benzoylierung des Dioxindols Heller<sup>2</sup> je nach den Versuchsbedingungen ein Mono-, beziehungsweise Dibenzoylderivat erhalten konnte.

Bei der Darstellung der Dioxindole hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das seinerzeit angegebene Verfahren<sup>3</sup> etwas zu modifizieren. Das Isatin wurde nicht wie früher in pulverigem, trockenem Zustand in die Grignardlösung eingetragen, sondern

<sup>1</sup> Berl. Ber., 12, 1326.

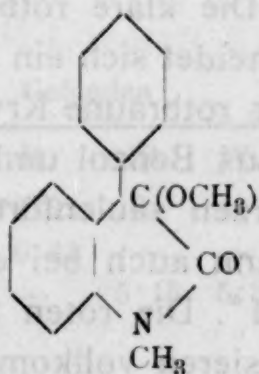
<sup>2</sup> Berl. Ber., 37, 938 u. f.

<sup>3</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1910, 749.



zuerst mit Äther angerührt und in Form dieser ätherischen Suspension in die Ätherlösung der betreffenden magnesiumorganischen Verbindung einlaufen gelassen. Man vermeidet auf diese Weise, daß größere Mengen Isatins sich der Umsetzung entziehen und das Rohprodukt verunreinigen. Es wurde ferner das Rohprodukt stets zuerst mit einer zur Lösung unzureichenden Menge stark verdünnter Kalilauge bei Wasserbadtemperatur kurze Zeit digeriert. Hierbei gehen hauptsächlich unverändertes Isatin und färbende Verunreinigungen in Lösung, während die Hauptmenge des Dioxindols zurückbleibt. Dasselbe wurde durch längere Einwirkung von 12- bis 15prozentiger Kalilauge bei Wasserbadtemperatur in Lösung gebracht, aus der filtrierten alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und schließlich durch Umkrystallisieren gereinigt.

#### Methyläther des 1-Methyl-3-Phenyldioxindols.



Das nach dem eben beschriebenen modifizierten Verfahren dargestellte Phenyldioxindol wird in zehnprozentiger Kalilauge gelöst und in einer Stöpselflasche mit Dimethylsulfat geschüttelt. Die Lösung erwärmt sich und bald fällt das Methylierungsprodukt ölig aus; das Öl erstarrt beim weiteren Schütteln. Der so gewonnene Körper löst sich leicht in Methylalkohol. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wässerigem Methylalkohol resultieren blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 83°.

- I. 0·1890 g Substanz gaben 0·5261 g CO<sub>2</sub> und 0·0949 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1755 g Substanz gaben 0·4874 g CO<sub>2</sub> und 0·0932 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·1804 g Substanz gaben 0·5023 g CO<sub>2</sub> und 0·0987 g H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0·2021 g Substanz gaben in Zeisel's Apparat 0·1852 g Jodsilber.  
 V. 0·2119 g Substanz gaben in Zeisel's Apparat 0·1918 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
C .....	75·92	75·74	75·94	—	—	75·88
H .....	5·61	5·94	6·12	—	—	5·98
CH <sub>3</sub> an O..	—	—	—	5·84	5·77	5·93

#### Acetylderivat des 3-Phenyldioxindols.

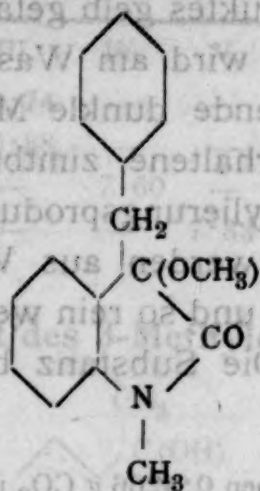
In einem kleinen Kölbchen wurden 5 g Phenyldioxindol mit 20 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 145° im Ölbad erhitzt. Die klare rotbraune Lösung wurde in Wasser gegossen; es scheidet sich ein braunes Öl ab, das nach kurzer Zeit erstarrt. Der rotbraune Krystallbrei wurde trocken gesaugt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält so die Substanz in kurzen säulenförmigen Kryställchen. Der Schmelzpunkt bleibt dann auch bei erneuertem Umkrystallisieren konstant bei 141°. Die roten Schmierer gehen schon beim ersten Umkrystallisieren vollkommen in die Mutterlauge. Die Elementaranalysen zeigen, daß der Körper ein Monoacetylderivat ist.

- I. 0·1852 g Substanz gaben 0·4880 g CO<sub>2</sub> und 0·0865 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1618 g Substanz gaben 0·4271 g CO<sub>2</sub> und 0·0752 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>
C .....	71·86	71·99	71·87
H .....	5·22	5·19	4·92



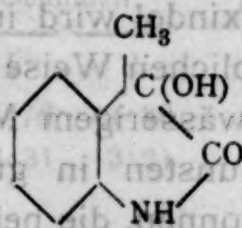
**Methyläther des 1-Methyl-3-Benzylidioxindols.**

Die Gewinnung ist analog der des Phenylkörpers. Das Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus wässerigem Methylalkohol gereinigt; es bildet bei 97° schmelzende Nadeln.

- I. 0.1932 g Substanz gaben 0.5402 g CO<sub>2</sub> und 0.1099 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1827 g Substanz gaben 0.5094 g CO<sub>2</sub> und 0.1048 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0.2586 g Substanz gaben in Zeisel's Apparat 0.2088 g Jodsilber.
- IV. 0.2998 g Substanz gaben in Zeisel's Apparat 0.2495 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
	I.	II.	III.	IV.	
C.....	76.25	76.02	—	—	76.35
H .....	6.36	6.41	—	—	6.43
CH <sub>3</sub> an O ...	—	—	5.15	5.31	5.63

**Darstellung und Eigenschaften des 3-Methyldioxindols.**

Die bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Isatin entstandene Doppelverbindung wird mit verdünnter Essigsäure zersetzt; das Methyldioxindol löst sich in der ätherischen Schicht und zum Teil in der wässrigen Lösung. Die ganze Flüssigkeit wird sofort von unveränderten Isatinteilchen durch Filtrieren befreit, sodann mehrmals ausgeäthert.



Beim Einengen der vereinigten ätherischen Auszüge fällt ein Teil des Reaktionsproduktes gelb gefärbt krystallisiert aus; die ätherische Mutterlauge wird am Wasserbad eingedampft. Die beim Erkalten erstarrende dunkle Masse wird auf Tonteller gestrichen; das so erhaltene zimtbraune Pulver kann zur Darstellung des Methylierungsproduktes verwendet werden. Die gelben Krystalle werden aus Wasser unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert und so rein weiß erhalten. Der Schmelzpunkt beträgt  $160^{\circ}$ . Die Substanz bildet glänzende körnige Kryställchen.

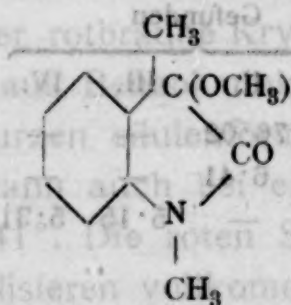
I. 0.1745 g Substanz gaben 0.4266 g  $\text{CO}_2$  und 0.0874 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1775 g Substanz gaben 0.4305 g  $\text{CO}_2$  und 0.0887 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$
C. . . . .	66.67	66.15	66.21
H. . . . .	5.60	5.59	5.57

#### Methyläther des 1-Methyl-3-Methyldioxindols.



Reines 3-Methyldioxindol wird in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat in der üblichen Weise behandelt. Das so erhaltene Produkt wird in wässrigem Methylalkohol gelöst und durch langsames Verdunsten in gut ausgebildeten würfelförmlichen Gebilden gewonnen, die bei  $78.5^{\circ}$  schmelzen.

I. 0.1860 g Substanz gaben 0.4694 g  $\text{CO}_2$  und 0.1128 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1853 g Substanz gaben 0.4675 g  $\text{CO}_2$  und 0.1141 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. 0.1871 g Substanz gaben 0.4716 g  $\text{CO}_2$  und 0.1151 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

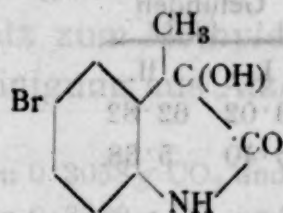
IV. 0.2162 g Substanz lieferten nach Dumas bei  $20^{\circ}\text{C}$ . und 750 mm Barometerstand  $14.3\text{ cm}^3$  trockenen Stickstoff.

V. 0.2360 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2898 g Jodsilber.

VI. 0.2140 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2587 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C .....	68.83	68.81	68.74	—	—	—	69.06
H .....	6.78	6.88	6.88	—	—	—	6.87
N .....	—	—	—	7.60	—	—	7.33
CH <sub>3</sub> an O ..	—	—	—	—	7.83	7.71	7.85

**Bromprodukt des 3-Methyldioxindols.**

Reines 3-Methyldioxindol wird in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge gesättigten Bromwassers versetzt. Das Reaktionsprodukt fällt zuerst flockig aus und wandelt sich beim Stehen in eine fein krystallinische Modifikation um. Der Körper läßt sich aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle durch Verdunsten umkrystallisieren. Der in glitzernden, körnigen, rein weißen Kryställchen anschließende Körper bräunt sich beim Erhitzen bei 240° und schmilzt zu einer rotbraunen Flüssigkeit bei 256 bis 257°.

I. 0.1857 g Substanz gaben 0.3048 g CO<sub>2</sub> und 0.0550 g H<sub>2</sub>O.II. 0.1864 g Substanz gaben 0.3066 g CO<sub>2</sub> und 0.0536 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_9O_2NBr$
	I.	II.	
C .....	44.76	44.86	44.62
H .....	3.31	3.21	3.33

**Acetylierung des 3-Methyldioxindols.**

Diese Acetylierung wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim Phenyldioxindol. Es wurde ebenfalls ein großer Überschuß an Essigsäureanhydrid angewendet. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich sofort eine rötlich gefärbte Krystallmasse ab, die sich leicht aus wässrigem Alkohol um-



krystallisieren läßt; nach zweimaligem Umkrystallisieren ist der Schmelzpunkt  $125^{\circ}$ ; die Ausbeute ist nahezu theoretisch. Der Körper ist ein Diacetylderivat. Die Substanz bildet eine anscheinend blätterige Krystallmasse, unter dem Mikroskop sieht man jedoch ausgesprochen säulenförmige Krystalle.

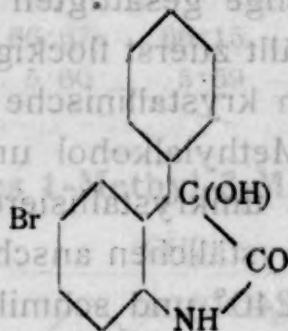
I. 0.1748 g Substanz gaben 0.4039 g  $\text{CO}_2$  und 0.0844 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1750 g Substanz gaben 0.4031 g  $\text{CO}_2$  und 0.0842 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$
	I.	II.	
C.....	63.02	62.82	63.13
H.....	5.40	5.38	5.31

#### Darstellung des 3-Phenyl-5-bromdioxindols aus 5-Bromisatin und Magnesiumphenylbromid.



Die Darstellung erfolgt ganz analog der des Phenyl-dioxindols. Zur Trennung von unverändertem Bromisatin wurde das Präparat in Wasser vorsichtig aufgewirbelt. Das spezifisch schwerere Bromisatin scheidet sich am Boden ab, so daß man davon abgießen kann. Das Rohprodukt wird schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so die Substanz in glänzenden, dünnen Stäbchen. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $243^{\circ}$  zu einer braunen Schmelze.

I. 0.1874 g Substanz gaben 0.3793 g  $\text{CO}_2$  und 0.0534 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

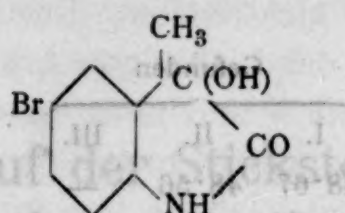
II. 0.1707 g Substanz gaben 0.3443 g  $\text{CO}_2$  und 0.0498 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$
	I.	II.	
C.....	55.20	55.01	55.26
H.....	3.18	3.26	3.32



# **Darstellung des 3-Methyl-5-bromdioxindols aus Bromisatin und Magnesiummethyljodid.**



Die Reaktion verläuft ganz analog wie sonst. Das Reaktionsprodukt ist im Gegensatz zum Methyldioxindol in Wasser unlöslich. Es wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert.

I. 0·1883 g Substanz gaben 0·3058 g CO<sub>2</sub> und 0·0556 g H<sub>2</sub>O.

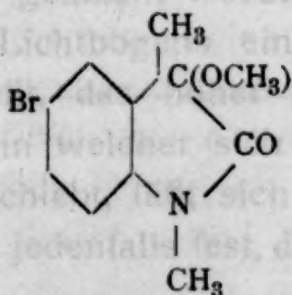
II. 0·2189 g Substanz gaben 0·3589 g CO<sub>2</sub> und 0·0673 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> Br
C .....	44·29	44·71	44·62
H .....	3·30	3·44	3·33

Der Körper bräunt sich beim Erhitzen bei 240° und schmilzt zu einer rotbraunen Flüssigkeit bei 258°. Die Substanz verhält sich mithin beim Erhitzen in der Kapillare genau so wie das Bromprodukt des 3-Methyldioxindols. Auch ein fein verriebenes Gemenge beider Substanzen bräunt sich bei ungefähr 240° und schmilzt bei 258° zu einer klaren rotbraunen Flüssigkeit.

## **Methyläther des 1-Methyl-3-Methyl-5-Bromdioxindols.**



Die aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 142°. Sie bildet nadelige Krystalle.

I. 0·1700 g Substanz gaben 0·3034 g CO<sub>2</sub> und 0·0713 g H<sub>2</sub>O.II. 0·1790 g Substanz gaben 0·3187 g CO<sub>2</sub> und 0·0726 g H<sub>2</sub>O.

III. 0·2554 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2208 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub> Br
	I.	II.	III.	
C .....	48·67	48·56	—	48·88
H .....	4·69	4·53	—	4·49
CH <sub>3</sub> an O ...	—	—	5·56	5·51

Um die Identität des Reaktionsproduktes aus Bromisatin und Methylmagnesiumjodid mit dem Bromierungsprodukt des 3-Methyldioxindols zu erweisen, wurde auch letzteres mittels Kali- und Dimethylsulfat methyliert. Es resultierte ein rein weißes Reaktionsprodukt, welches durch Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol in glänzenden nadeligen Krystallen erhalten wurde und den Schmelzpunkt 142° zeigte.

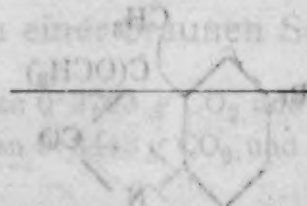
Die Analyse ergab:

0·1763 g Substanz lieferten 0·3133 g CO<sub>2</sub> und 0·0726 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub> Br
C .....	48·47	48·88
H .....	4·60	4·49

Der Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit dem Dimethylderivat des Methyldioxindols zeigte keine Spur einer Depression. Das Gemenge war bei 144° völlig verflüssigt.





# Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon

von

**Viktor Ehrlich und Franz Russ.**

Aus der k. k. Staatsgewerbeschule chemisch-technischer Richtung in Wien.

(Mit 2 Tafeln und 7 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

**Inhalt:** Einleitung. — Die Erscheinung von Hautefeuille und Chappuis. — Versuchsanordnung. — Analytische Methoden. — Entladungsversuche in Luft. — Messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes: Stickoxyd- und Ozonbestimmungen. — Die Katalyse des Ozonzerfalles durch  $N_2O_5$ . — Reaktionsmechanismus der  $N_2O_5$ -Bildung. — Bestätigung des Reaktionsverlaufes unter geänderten Versuchsbedingungen: Versuche in anderen Siemensröhren mit Luft von Atmosphärendruck. — Versuche in Luft bei Minderdruck. — Änderung im Stickstoff-Sauerstoffverhältnis. — Zusammenfassung.

## Einleitung.

Durch die Arbeiten Haber's und seiner Mitarbeiter<sup>1</sup> ist es sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß sich bei gewissen Temperaturen des Lichtbogens ein elektrisches Stickoxydgleichgewicht einstellt, das höher liegt als das thermische. Über die Richtung, in welcher sich dieses Gleichgewicht mit der Temperatur verschiebt, läßt sich keine bestimmte Angabe machen. So viel steht jedenfalls fest, daß bei den hohen Tempe-

<sup>1</sup> Haber und König, Z. f. Elektroch., 13, 725 (1907); 14, 689 (1908). — Haber, König, Platou, Holwech, Z. f. Elektroch., 16, 789 ff. (1910).



raturen des unter Atmosphärendruck brennenden Lichtbogens das sich rasch einstellende thermische Gleichgewicht ein eventuell höher liegendes elektrisches Gleichgewicht verdeckt.

Bei den kalten elektrischen Entladungen andererseits können die Resultate der bisherigen Arbeiten über die Ozonisierung in Luft, die stets von einer geringfügigen Stickstoffoxydation begleitet ist, vielleicht zu der Annahme verleiten, daß in diesen Temperaturgebieten das Stickoxydgleichgewicht sehr niedrig liegt.

Wir haben aber bei Einwirkung kalter Entladungen in Gemengen von trockenem Stickstoff und Sauerstoff von Atmosphärendruck noch höhere Anteile des Stickstoffs zu oxydieren vermocht, als dies auf elektrischem Wege bei hohen Temperaturen bisher ermöglicht werden konnte.

Die Erzielung dieser Werte ist aber keinesfalls einer hohen Lage des Stickoxydgleichgewichtes zu danken, das, wie die Versuche wahrscheinlich machen, bei den von uns gewählten Bedingungen vielmehr sehr niedrig zu liegen scheint. Erst das sekundäre Eingreifen chemischer Reaktionen zwischen den durch die Entladung gebildeten Stoffen erzwingt, wie in dieser Untersuchung ausführlich dargetan werden soll, eine hohe Stickstoffoxydation.

Die Vereinigung von Stickstoff mit Sauerstoff durch Funkenentladung ist bereits seit den Tagen von Cavendish und Priestley bekannt. Während beim Funken im abgeschlossenen Luftraum nach kurzer Zeit die rotbraunen Dämpfe von  $\text{NO}_2$  auftreten, beobachtet man bei der Entladungsform, die als stille oder dunkle elektrische Entladung bezeichnet wird, vorwiegend Ozonbildung, ohne daß eine Färbung des Gases wahrnehmbar ist. Ob sich hierbei auch Stickstoffoxyde neben Ozon bilden, darüber war man sich seit 1860 durch beinahe ein halbes Jahrhundert nicht im klaren, obwohl in jenem Jahre Andrews und Tait<sup>1</sup> dies bereits richtig erkannt hatten. Die ersten Bestimmungen von nitrosen Produkten neben Ozon

<sup>1</sup> Andrews und Tait, Phil. Trans., 150, 113 (1860).

führten Houzeau<sup>1</sup> (1870) und Brodie<sup>2</sup> (1872) durch, während Berthelot<sup>3</sup> (1877) sowie andere französische Chemiker bei der Anwendung der Influenzmaschine keine bestimmbar Mengen nitroser Gase fanden. Obwohl Berthelot im Laufe derselben Untersuchungen bei Anwendung eines Ruhmkorffinduktors, also bei größerer Energiezufuhr, sowohl in sehr stickstoffarmem Sauerstoff neben Ozon wie in einem Gemisch von Stickstoff und Wasserdampf nach der Absorption Nitrat nachweisen konnte, war man nun so ziemlich allgemein der Ansicht, daß man selbst in stickstoffreichen Gemischen, wie in Luft, durch stille Entladung keine Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff erzielen könne.

Die Tatsache, daß wenige Jahre darauf (1881) Hautefeuille und Chappuis<sup>4</sup> in Gemengen von Stickstoff und Sauerstoff nach Einwirkung der kalten Entladung neben Ozon ein bis dahin noch nicht beobachtetes hohes Stickstoffoxyd, und zwar, wie sie annahmen,<sup>5</sup> in recht beträchtlichen Konzentrationen nachweisen konnten, blieb unbeachtet, wohl infolge der unzureichenden Wiedergabe der analytischen Ergebnisse.

Beschäftigte sich auch die wissenschaftliche Forschung in der Folgezeit nicht viel mit dieser Frage, so bestätigen doch einige Angaben, daß die Technik das Problem nicht so vollkommen beiseite geschoben hatte.<sup>6</sup> Auch von hygienischen Gesichtspunkten aus wurde die Stickoxydbildung bei der Ozonisierung verfolgt.<sup>7</sup>

In diese Zeit fällt aber auch eine sehr interessante Arbeit von Shenstone und Evans,<sup>8</sup> welche bisher, soweit sich das

---

<sup>1</sup> Houzeau, Ann. Chim. Phys. (4), 22, 150 (1870).

<sup>2</sup> Brodie, Phil. Trans., 162, 450 (1872).

<sup>3</sup> Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5), 12, 446 (1877).

<sup>4</sup> Hautefeuille und Chappuis, Compt. rend., 92, 80 (1881).

<sup>5</sup> Dieselben, Compt. rend., 94, 1111 (1882).

<sup>6</sup> Prim, D. R. P. 20722 (1882). — Fröhlich, Elektrotechnische Z., 1891.  
— Siemens & Halske, D. R. P. 85103 (1894).

<sup>7</sup> Ohlmüller und Prall, Veröffentl. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, Berlin 1902.

<sup>8</sup> Shenstone und Evans, Journ. Chem. Soc., 73, 246 (1898).



beurteilen läßt, noch nicht mit der vorliegenden Frage in Zusammenhang gebracht wurde. Shenstone und Evans haben nämlich dieselbe Erscheinung beschrieben wie Hautefeuille und Chappuis, geben ihr aber eine irrtümliche Deutung. Jedenfalls haben sie aber Stickstoffoxyde, wenn auch in geringer Konzentration, nachgewiesen.

1906 fand nun auch Berthelot,<sup>1</sup> daß Stickstoff — allerdings in Gegenwart von Wasser — in weitgehendem Maße durch stille Entladung oxydiert werde.

Im gleichen Jahre wurde die Frage durch die Untersuchungen von Warburg und Leithäuser,<sup>2</sup> die sich an die Warburg'schen Arbeiten über die Ozonisierung anschlossen, endgültig im bejahenden Sinne gelöst und wichtige Aufklärungen über die auftretenden Stickstoffoxyde geboten.<sup>3</sup>

#### Die Erscheinung von Hautefeuille und Chappuis.

Wenn man ein abgeschlossenes ruhendes Luftvolumen der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung aussetzt, so findet zuerst eine starke Druckverminderung statt, die bald geringer, dann immer schwächer wird; plötzlich tritt unter Rotfärbung des Gases eine starke Druckzunahme ein, welche immer weiter fortschreitet, bis der Anfangsdruck nahezu erreicht ist; dabei erscheint das Gas wieder farblos.

Diesen Versuch haben zuerst Hautefeuille und Chappuis<sup>4</sup> in einer Siemensröhre durchgeführt. Frühere Beobachter, vor allem Andrews und Tait,<sup>5</sup> hatten zwar auch im abgeschlossenen Volumen gearbeitet, waren aber nicht bis zum Druckminimum, das Hautefeuille und Chappuis »retrogradation« (Rückschritt, Umkehr) nannten, gelangt. Die Rot-

<sup>1</sup> Berthelot, Ann. Chim. Phys. (8), 9, 145 (1906).

<sup>2</sup> Warburg und Leithäuser, Ann. d. Phys., (4), 20, 743 (1906).

<sup>3</sup> Wie langsam sich übrigens diese Tatsache Geltung verschaffte, beweist eine Notiz Manchot's, der noch im Jahre 1908 darauf hinwies, daß die Tatsache der Stickoxydbildung bei den meisten der zahlreichen Ozonarbeiten nicht in Betracht gezogen wurde; Ber., 41, 471.

<sup>4</sup> L. c.

<sup>5</sup> L. c.



färbung des Gases zeigte unverkennbar das Vorhandensein von  $\text{NO}_2$  an. Vor diesem Punkte ist reichlich Ozon zugegen; nachher ist es verschwunden und bildet sich auch dann nicht wieder, wenn dem Drucke nach der Anfangszustand scheinbar wieder erreicht wird. Die Periode vor dem Druckminimum, welche bei den gewöhnlich durchgeführten Strömungsversuchen in Betracht kommt, ist also vor allem durch die Gegenwart von Ozon charakterisiert; ob sich hierbei auch farblose (oder schwach gefärbte) nitrose Gase bilden, war, wie erwähnt, lange eine Streitfrage. Hautefeuille und Chappuis beobachteten das farblose Gasgemenge spektroskopisch und konnten nebst dem für Ozon charakteristischen Absorptionsspektrum eine Reihe scharf ausgeprägter Linien nachweisen, die keiner der bekannten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen entsprachen. Sie schrieben dies dem Vorhandensein eines bis dahin noch nicht beschriebenen höheren Stickstoffoxydes zu, das, wie sich herausstellte, auch Berthelot durch Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf  $\text{NO}_2$  und Sauerstoff erhalten hatte. Zur Erklärung der Erscheinung der »retrogradation« nahmen sie an, daß die Bildung dieser »Übersalpetersäure« (*acide pernitrique*) mit der von Ozon parallel gehe; habe die Übersalpetersäure einen gewissen Maximaldruck erreicht, so zersetze sie sich in Untersalpetersäure, d. i.  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ , wobei eine solche Wärmemenge frei werde, daß das gesamte Ozon zerfällt. Hautefeuille und Chappuis gelangten erstens auf Grund einer sehr ungenauen indirekten Methode und zweitens auf Grund der Annahme, daß im Augenblick des Druckminimums das Maximum an Übersalpetersäure und an Ozon erreicht ist, zu dem Schlusse, daß in der ersten Periode, solange das Gas farblos ist, der gesamte gebundene Stickstoff als  $\text{N}_2\text{O}_6$  vorhanden sein müsse.

Im Gegensatze hierzu steht die Erklärungsweise von Shenstone und Evans,<sup>1</sup> welche dieselbe Erscheinung des unstetigen Verlaufes der Ozonisierung in Luft beobachteten. Von der irrthümlichen Ansicht ausgehend, daß neben Ozon der gebundene Stickstoff nur als Untersalpetersäure vorhanden sein könne, prüften sie, nachdem sie das Gas verschieden

<sup>1</sup> L. c.

lange der Entladung ausgesetzt hatten, mit einem spezifischen Nitritreagens (Riegler's Reagens) und konnten kein  $\text{NO}_2$  nachweisen. Dementsprechend glaubten sie, daß beim Druckminimum die gesamte Kontraktion dem Ozongehalt entspreche und daß eben dieser Ozonpartialdruck erforderlich sei, um den Stickstoff zu oxydieren. Die  $\text{NO}_2$ -Bildung geschehe somit auf Kosten von Ozon und nicht durch direkte Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff. Demgemäß werde das Ozon rasch verbraucht. Ist dies geschehen, so zerfällt auch  $\text{NO}_2$  durch die Entladung selbst, aber nicht vollständig; vielmehr erreichten sie einen stationären Zustand, wobei die kleine Druckdifferenz gegenüber dem Anfangsdruck einer von ihnen quantitativ bestimmten  $\text{NO}_2$ -Konzentration entsprach, die mit den unten angeführten Versuchen in Übereinstimmung steht. Trotz des Ergebnisses, daß sie in feuchter Luft in einem Falle scheinbar sogar 98% des vorhandenen Sauerstoffes zu oxydieren vermochten, was doch gegenüber den Resultaten in stickstofffreiem Sauerstoff ein ganz unverhältnismäßig hoher Betrag ist, wurde eine analytische Verifizierung ihrer Schlußfolgerung nicht vorgenommen. Zur Charakterisierung ihrer Auffassung sei noch beigefügt: Aus dem Umstande, daß sich ein Gemenge von Ozon und  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei  $0^\circ \text{C.}$  ohne Volumänderung halten könne, zogen sie den Schluß, daß Ozon auf  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei ihren Entladungen, die sie bei  $0^\circ$  durchgeführt hatten, nicht einwirkte.

Trotz der irrigen Schlußfolgerungen bringt die Arbeit dennoch eine Bestätigung der bisherigen Befunde und liefert noch das wichtige Resultat, daß man schließlich zu einem stationären Zustand gelangt, der einer bestimmten Konzentration an  $\text{NO}$  entspricht.

So viel steht jedenfalls fest, daß kurze Zeit nach dem Druckminimum kein Ozon mehr vorhanden ist und sich auch nicht mehr nachbildet. Wir wollen daher der Kürze halber in der Folge diesen ersten Abschnitt der Entladung, der durch die Anwesenheit von Ozon charakterisiert ist, die »Ozonperiode« nennen.

Wenn man die bisherigen Versuche in strömenden Gasen mit jenen in ruhenden vergleichen kann, so kommt für erstere jedenfalls nur die Ozonperiode in Betracht. Die Untersuchungen



an strömenden Gasen führten schon Houzeau<sup>1</sup> zu der Ansicht, daß sich Stickstoffoxyde und Ozon gleichzeitig bilden; nur glaubte er es mit  $N_2O_4$  zu tun zu haben, da das Wasser, durch welches das ozonisierte Gas geleitet worden war, JK-Stärke-lösung bläute und die Abwesenheit von  $H_2O_2$  erwiesen wurde. Die Reaktion dürfte wohl von der wenn auch geringen Menge gelösten Ozons herrühren.

Daß aber Ozon auf  $N_2O_4$  unter Bildung von  $N_2O_5$  einwirkt, bewies Helbig,<sup>2</sup> und tatsächlich fanden Warburg und Leithäuser<sup>3</sup> in Gegenwart von Ozon vor allem  $N_2O_5$  und daneben  $N_2O$ . Ferner gelang es ihnen zu zeigen, daß bei Einwirkung von trockenem Ozon auf Stickstoffpentoxyd schon rein chemisch in geringer Menge ein Gas entsteht, das infolge seines starken Absorptionsvermögens deutlich zu erkennen ist; dieses — Y, wie sie es nannten — ist verschwunden, sobald kein Ozon vorhanden ist. Durch entsprechenden Vergleich ergab sich, daß die Menge an Y im Gegensatz zur Ansicht von Hautefeuille und Chappuis in so außerordentlich geringer Menge vorhanden sei, daß sein Zerfall eine spektroskopisch nachweisbare Erhöhung der Konzentration an  $N_2O_5$  nicht hervorrief. Auch Berthelot<sup>4</sup> zeigte 1906, daß in feuchten Gasen der Stickstoff zu  $N_2O_5$  oxydiert werde.

Anfang 1909 hat Herr Hugo Spiel auf Veranlassung und unter Leitung des einen von uns die Erscheinung von Hautefeuille und Chappuis im Siemensrohr mit unterbrochenem Gleichstrom im allgemeinen unter Bedingungen und in einer Versuchsanordnung reproduziert, die weiter unten beschrieben werden.<sup>5</sup> Hierbei wurde für ruhende Stickstoff-

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Helbig, Atti Lincei (5), 12, 1, 166 (1903); Z. f. Elektroch., 16, 205 (1906).

<sup>3</sup> Warburg und Leithäuser, Ann. d. Phys. (4), 23, 209 (1907).

<sup>4</sup> Berthelot, l. c.

<sup>5</sup> Von einer detaillierten Wiedergabe der Versuche des Herrn Spiel sehe ich ab, da diesen meines Ermessens ein bloß orientierender Charakter zukommt und sie sich als einwandfreie Grundlage für die weiteren Schlussfolgerungen nicht eignen. Die Ergebnisse, die Herr Spiel in einer Monographie »Über die Bildung von Stickoxyden bei der stillen elektrischen Entladung im



Sauerstoffgemische qualitativ bestätigt, daß sich neben Ozon sofort Stickstoffoxyde bilden, deren Lösung Kaliumpermanganat nicht entfärbt, und festgestellt, daß für Luft von Atmosphärendruck bei Eintritt der Rotfärbung des Gases ungefähr 4 Volumprozent Stickoxyde (als NO berechnet) vorhanden waren. Der Eintritt der Rotfärbung erfolgte in um so kürzerer Zeit, je geringer der Gasdruck und je größer die primäre, in den Induktor gesandte Stromstärke war, wobei in letzterem Falle eine geringe Abnahme der Stickoxydkonzentration beobachtet wurde. Schließlich zeigte sich, daß der von Shenstone und Evans beobachtete stationäre Endzustand auch bei veränderten Bedingungen, wie erhöhtem Primärstrom und vermindertem Gasdruck, erreicht wird und durch einen Gehalt an Stickoxyden charakterisiert ist, der für Luft unter 1 Volumprozent NO lag.

Nunmehr stellte sich der Sachverhalt folgendermaßen dar:

Es bilden sich durch die Entladung in Stickstoff-Sauerstoffgemischen Ozon und Stickoxyd nebeneinander; Stickoxyd wird zu Untersalpetersäure ( $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ) und diese bei Gegenwart von Ozon sofort weiter zu Stickstoffpentoxyd oxydiert. Während die Bildung eines höheren Stickstoffoxydes (Y) nur als nebensächliche Begleiterscheinung auftritt, entsteht noch Stickoxydul in merklicher Menge. Bei fortgesetzter Einwirkung der Entladung tritt in einem von den Versuchsbedingungen abhängigen Zeitpunkt Zersetzung unter Rotfärbung des Gases ein. Man gelangt schließlich zu einem durch Stickstoffdioxyd bestimmten stationären Endzustand. Daß hierbei eine Nachbildung von Ozon nicht eintritt, steht im Einklange mit der Erfahrung, daß schon sehr geringe Mengen Stickstoffdioxyd die Ozonbildung hindern, dem sogenannten Vergiftungsphänomen. Die Konzentration an säurebildenden Stickstoffoxyden beträgt im Endzustande nur einen Bruchteil der zur Zeit der beginnenden Rotfärbung vorhandenen.

---

Siemensrohr«, Verlag Alfred Hölder, Wien und Leipzig, 1911, niedergelegt hat, sind übrigens zum Teil unrichtig, wie ein Vergleich mit den in vorliegender Arbeit gewonnenen Resultaten ergibt. Vgl. auch meine Bemerkung zu obiger Monographie in Z. f. Elektroch. 17, 543 (1911). F. Russ.

Eine einwandfreie Erklärung dieser Erscheinungen und besonders der bemerkenswerten Tatsache, daß man im zeitlichen Verlaufe der Einwirkung einer und derselben Entladungsform auf Luft zu zwei wesentlich voneinander verschiedenen Konzentrationen an säurebildenden Stickstoffoxyden gelangt, lag zu Beginn dieser Arbeit nicht vor. Erst die kinetisch messende Verfolgung der auftretenden Reaktionen sollte Einblick gewähren.

## Experimenteller Teil.

### I. Versuchsanordnung.

Um den Reaktionsverlauf messend zu verfolgen, wurden abgeschlossene Gasvolumina den Entladungen ausgesetzt. Letztere wurden in Elektrisatoren aus Glas durchgeführt, die auf dem von W. Siemens<sup>1</sup> angegebenen Prinzipie beruhen. Als Flüssigkeitsbelegungen diente gewöhnlich einprozentige Schwefelsäure.

Der für die Wirkung der Siemensröhre nötige rasche Wechsel hoher Potentialdifferenzen wurde durch einen mit Kondensator versehenen Induktor von 40 cm Funkenlänge erzielt, der bei der Mehrzahl der Versuche mit unterbrochenem Gleichstrom betrieben wurde. Als Stromquelle diente der städtische Gleichstrom mit einer Spannung von 220 Volt, von der durch eingeschaltete Regulierwiderstände ein beliebig großer Wert vernichtet werden konnte. Primär wurden Strom und Spannung gemessen, sekundär die Spannung durch elektrostatische Voltmeter der Firma Hartmann & Braun. Da sich ergab, daß innerhalb der verwendeten Spannungswerte das Transformationsverhältnis konstant 275 blieb, so war durch die primäre Spannungsmessung auch bereits die sekundäre gegeben. Die Unterbrechung des Gleichstromes erfolgte durch einen Quecksilberturbinenunterbrecher, der mit Petroleum gefüllt

<sup>1</sup> Siemens, Pogg. Annalen, 102, 120 (1857).



war.<sup>1</sup> Der Unterbrecher wurde durch einen an die 220 Volt-Leitung angeschlossenen Motor betrieben, der bei voller Spannung 1400 Umdrehungen ermöglichte. Durch einen geeigneten Kontakt konnte der Strom bei jeder Umdrehung zweimal geschlossen werden, so daß 2800 Unterbrechungen pro Minute bewirkt werden konnten.

Für eine Reihe von Versuchen wurde der Induktor direkt als Wechselstromtransformator benutzt, wobei unter Kurzschließung der Abzweigung zum Unterbrecher an die Primärklemmen die eine Phase des Drehstromes gelegt wurde, die vom Gleichstrom-Drehstromtransformator der Anstalt geliefert wurde; so konnte an Stelle von unterbrochenem Gleichstrom Wechselstrom von 50 Perioden pro Sekunde mit einer Spannung bis zu 66 Volt verwendet werden.

Die Versuchsanordnung ergibt sich aus Fig. 1. Das Siemensrohr war mit kapillaren Zu- und Ableitungsröhren versehen. Das Ableitungsrohr besaß eine kapillare Abzweigung zum Manometer. Durch die Hähne 3, 4 und 5 konnte der Entladungsraum vollkommen gasdicht abgeschlossen werden, so daß der für die Entladung nicht in Betracht kommende tote Raum auf ein Minimum beschränkt war. Die Verbindung mit dem Lufttrockensystem einerseits sowie mit dem Manometer und dem Absorptionsapparat andererseits geschah durch lange Glasschliffe, die sämtlich durch Hähchen und Federn versichert waren.

Der Reinigung und Trocknung der Entladungsgefäße und der eintretenden Gase wurde besondere Sorgfalt gewidmet, da schon geringfügige Mengen von Wasser und Kohlensäure Störungen verursachen.

Die Luft trat zuerst durch Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure und gelangte in eine Flasche, deren Boden mit einer Schicht Phosphorpentoxyd bedeckt war. Dieses Gefäß hatte den Zweck, eine größere Menge Luft längere Zeit über Phosphorpentoxyd zu halten; dadurch konnte im Bedarfsfalle trockene Luft viel rascher in das Siemensrohr eingesaugt

---

<sup>1</sup> Die Verwendung von Alkohol statt Petroleum hatte starke Schwankungen in den Mittelwerten der elektrischen Größen ergeben.



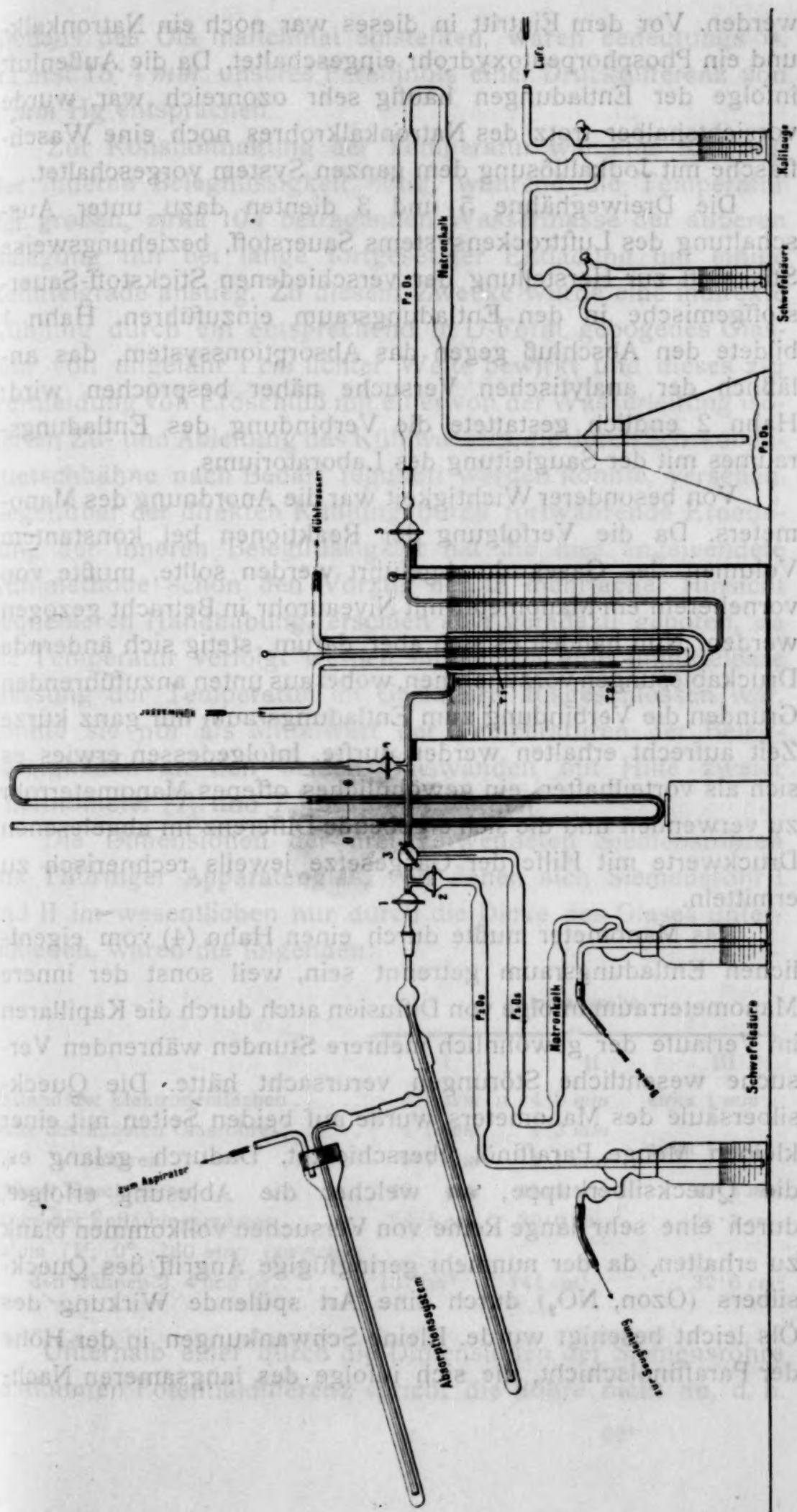


Fig. 1.

werden. Vor dem Eintritt in dieses war noch ein Natronkalk- und ein Phosphorpentoxydrohr eingeschaltet. Da die Außenluft infolge der Entladungen häufig sehr ozonreich war, wurde vorsichtshalber trotz des Natronkalkrohres noch eine Waschflasche mit Jodkalilösung dem ganzen System vorgeschaltet.

Die Dreiweghähne 5 und 3 dienten dazu, unter Ausschaltung des Lufttrockensystems Sauerstoff, beziehungsweise Stickstoff zur Herstellung der verschiedenen Stickstoff-Sauerstoffgemische in den Entladungsraum einzuführen. Hahn 1 bildete den Abschluß gegen das Absorptionssystem, das anlässlich der analytischen Versuche näher besprochen wird; Hahn 2 endlich gestattete die Verbindung des Entladungsraumes mit der Saugleitung des Laboratoriums.

Von besonderer Wichtigkeit war die Anordnung des Manometers. Da die Verfolgung der Reaktionen bei konstantem Volumen des Gases durchgeführt werden sollte, mußte von vorneherein ein Manometer mit Niveauröhr in Betracht gezogen werden. Nun handelt es sich aber darum, stetig sich ändernde Druckablesungen vorzunehmen, wobei aus unten anzuführenden Gründen die Verbindung zum Entladungsraum nur ganz kurze Zeit aufrecht erhalten werden durfte. Infolgedessen erwies es sich als vorteilhafter, ein gewöhnliches offenes Manometerrohr zu verwenden und die sich ergebende Differenz im abgelesenen Druckwerte mit Hilfe der Gasgesetze jeweils rechnerisch zu ermitteln.

Das Manometer mußte durch einen Hahn (4) vom eigentlichen Entladungsraum getrennt sein, weil sonst der innere Manometerraum infolge von Diffusion auch durch die Kapillaren im Verlaufe der gewöhnlich mehrere Stunden währenden Versuche wesentliche Störungen verursacht hätte. Die Quecksilbersäule des Manometers wurde auf beiden Seiten mit einer kleinen Menge Paraffinöl überschichtet. Dadurch gelang es, die Quecksilberkuppe, an welcher die Ablesung erfolgte, durch eine sehr lange Reihe von Versuchen vollkommen blank zu erhalten, da der nunmehr geringfügige Angriff des Quecksilbers (Ozon,  $\text{NO}_2$ ) durch eine Art spülende Wirkung des Öls leicht beseitigt wurde. Kleine Schwankungen in der Höhe der Paraffinölschicht, die sich infolge des langsameren Nach-



fließens des Öls manchmal einstellten, waren bedeutungslos, da erst 15·4 mm unseres Paraffinöls einer Druckdifferenz von 1 mm Hg entsprachen.

Zur Konstanthaltung der Temperatur war eine Kühlung der inneren Belegflüssigkeit nötig, während die Temperatur der großen, zirka 10 l betragenden Wassermasse der äußeren Belegung nur bei lange fortgesetzter Entladung um einige Zehntelgrade anstieg. Zu diesem Zwecke wurde eine indirekte Kühlung durch ein entsprechend in U-Form gebogenes Glasrohr von ungefähr 1 cm lichter Weite bewirkt und dieses zur Vermeidung von Erdschluß mit einer von der Wasserleitung isolierten Zu- und Ableitung des Kühlwassers, die durch Schraubenquetschhähne nach Bedarf reguliert werden konnte, versehen. Gegenüber der direkten Kühlung durch fortwährende Erneuerung der inneren Belegflüssigkeit hat die hier angewendete Kühlmethode schon den Vorzug der in mehrfacher Hinsicht bequemeren Handhabung, erschien aber geradezu geboten, da die Temperatur verfolgt werden mußte. Da eine unmittelbare Messung der Temperatur im Gasinnern ausgeschlossen war, konnte sie nur als Mittelwert der Temperaturen der Belegflüssigkeiten an den beiden Glaswänden mit Hilfe zweier Thermometer ( $T_1$  und  $T_2$ ) bestimmt werden.

Die Dimensionen der drei verwendeten Siemensröhren aus Thüringer Apparatenglas, von denen sich Siemensrohr I und II im wesentlichen nur durch die Dicke des Glases unterschieden, waren die folgenden:

	Siemensrohr		
	I	II	III
Abstand der Elektrodenflächen . . . . .	4·1 mm	4·0 mm	zirka 1 mm
Dicke des äußeren Glasrohres . . . . .	1·0 mm	1·3 mm	
» » inneren » . . . . .	0·7 mm	1·1 mm	zirka 1 mm
Äußerer Durchmesser . . . . .	43 mm	45·5 mm	42·5 mm
Länge des Entladungsraumes . . . . .	28·5 cm	30·0 cm	28·5 cm
Volum ( $V$ ; 0°, 760 mm) (zwischen den Hähnen 3, 4 und 5) . . . . .	137 cm <sup>3</sup>	141 cm <sup>3</sup>	32·6 cm <sup>3</sup>

Unterhalb einer durch die Dimensionen der Siemensröhre bestimmten Potentialdifferenz spricht die Röhre nicht an, d. h.



es tritt kein Leuchten ein und, was damit auf das innigste zusammenhängt, auch keine merkliche chemische Wirkung.<sup>1</sup> So fand z. B. im Siemensrohr I und II bei unterbrochenem Gleichstrom in Luft bei 3000 Volt eine gleichmäßige Entladung statt; bei Anwendung von Wechselstrom hingegen konnte erst bei 11.000 Volt ein regelmäßiger Entladungsverlauf erzielt werden.

## II. Analytische Methoden.

### 1. Die Bestimmung der nitrosen Gase.

Um bei der Bestimmung der säurebildenden Stickstoffoxyde, die bei der stillen Entladung in Stickstoff-Sauerstoffgemischen entstehen, über die Verlässlichkeit und die Fehlergrenzen der anzuwendenden analytischen Methode im klaren zu sein, wurden vor allem eine Reihe von Versuchen durchgeführt, indem gemessene Mengen NO mit Luft gemischt und dann analytisch bestimmt wurden.<sup>2</sup>

Im Hinblick auf die späteren Versuche wurde hierbei die Siemensröhre als Mischraum verwendet. Das Gasgemisch, welches jetzt  $2 \text{ NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  enthielt, wurde unter Durchleiten von getrockneter kohlensäurefreier Luft in die Absorptionsvorlage übergeführt.

Als solche erwies sich ein im Prinzip von Fischer und Massenez<sup>3</sup> angegebener Apparat als sehr vorteilhaft; er bestand aus einem einseitig geschlossenen, schwach geneigten Rohre von ungefähr 1.5 cm innerer Weite, das 30 bis 40 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit faßte; das Gas trat durch eine bis an das geschlossene Ende reichende Kapillare in kleinen Bläschen ein und wurde seitlich weitergeleitet. Es wurden, dem Volumen des Siemensrohres entsprechend (137 cm<sup>3</sup>), zirka 1.5 l Luft in

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Hemptinne, Z. phys. Ch., 22, 483 (1897); Warburg, Ann. d. Phys. (4) 13, 464 (1904).

<sup>2</sup> Das Stickoxyd wurde nach Emich (Monatshefte für Chemie, 13, 73 [1892]) aus nitroser Säure und Quecksilber entwickelt, durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und über Quecksilber aufbewahrt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte mittels Ferrosulfatlösung.

<sup>3</sup> F. Fischer und K. Massenez, Z. f. anorg. Ch., 52, 202 (1907).

ungefähr 3 Stunden zur Übertreibung in das Absorptionssystem verwendet.

Was nun die Wahl des Absorptionsmittels betrifft, so ergibt sich aus den zahlreichen Arbeiten, die über die Absorption von nitrosen Gasen durchgeführt wurden und die in manchen Punkten nicht übereinstimmende Resultate geliefert haben, jedenfalls, daß für die Bestimmung der Gesamtmenge an säurebildenden Stickoxydgasen konzentrierte Schwefelsäure (nachherige Messung als NO im Lunge'schen Nitrometer) und Kalilauge ziemlich gleichwertig sind. Wegen der bei unseren Versuchen zu gewärtigenden geringfügigen Mengen an Stickoxyden wurde die acidimetrische Methode herangezogen.

Es gelingt bei Anwendung von  $\text{N}/_5$ -<sup>1</sup> und  $\text{N}/_{10}$ -Lauge<sup>2</sup> und, wie unten angeführte Versuche zeigen, auch von  $\text{N}/_{20}$ -Lauge, im strömenden Gase Absorption von 95 bis 98% der vorhandenen NO-Menge zu erlangen. Der Verlust ist durch die Zersetzung der Nitrite bedingt.<sup>3</sup>

Wegen der hierdurch bedingten Unsicherheit erschien es als wünschenswert, vollständige Absorptionen zu erzielen. Dies gelingt dadurch, daß  $\text{HNO}_2$  im Entstehungszustande zu  $\text{HNO}_3$ , beziehungsweise  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  oxydiert wird. Durch einen Überschuß von Sauerstoff gelingt es im allgemeinen nicht, eine vollkommene Oxydation zu erzielen.<sup>4</sup> Bei Gegenwart von Ozon hingegen erhält man vollkommene Absorption von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in Kalilauge;<sup>5</sup> denn  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird von  $\text{O}_3$  spontan zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  oxydiert.<sup>6</sup>

Im folgenden wurde mit  $\text{N}/_{20}$ -Lauge unter Verwendung kohlensäurefreien Wassers und Phenolphthalein als Indikator und Rücktitration mit  $\text{N}/_{10}$ -Säure gearbeitet.

<sup>1</sup> G. Lunge und E. Berl, Z. f. angew. Ch., p. 807, 857, 881 (1906).

<sup>2</sup> F. Russ, diese Sitzungsber., 115, IIa, 1619 (1906).

<sup>3</sup> Abegg und Pick, Z. f. anorg. Ch., 51, 1 (1906).

<sup>4</sup> Lunge und Berl, Chem. Ztg., 28, 1243 (1904).

<sup>5</sup> Warburg und Leithäuser, Ann. d. Phys., 4, 20, 743 (1906).

<sup>6</sup> Helbig, l. c. — Foerster und Grolée, Z. f. Elektroch., 12, 550 (1906). — Foerster und Koch, Z. f. angew. Ch., 21, 2161, 2209 (1908).



Tabelle I.

Absorption von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $n/20$  KOH.

Versuchsnummer	An-gewandte NO-Menge (0°, 760 mm)	Kubik-zentimeter "/ <sub>20</sub> KOH	Titer der KOH in Kubik-zentimetern NO	Gefundenes NO	
				0°, 760 mm	in Prozenten des an-gewandten
a) Direkt:					
I	4·18	3·00	1·366	4·10	98
II	7·56	5·30	1·353	7·17	95
b) Unter Beimischung von Ozon:					
III	4·62	3·45	1·366	4·71	102
IV	5·82	4·30	1·366	5·87	101

Die Resultate erscheinen stets als etwas zu hoch infolge des nötigen Überschusses an Lauge zur Erzeugung des Farbumschlages beim Phenolphthalein sowie wegen der geringen  $\text{CO}_2$ -Menge, die während der Titration aus der Luft absorbiert wird.

Die Tabelle I zeigt somit, daß in KOH allein die Absorption nicht vollkommen ist, wohl aber bei Gegenwart von Ozon.

Die Beimischung von Ozon zum Gasgemenge während der Absorptionsperiode bedingt eine erhebliche Komplizierung der Apparatur; es lag daher nahe, zu prüfen, ob nicht ein anderes Oxydationsmittel die Wirkung des Ozons ersetzen könnte. Als solches sollte sich Wasserstoffsuperoxyd erweisen, das in verdünnter Lösung salpetrige Säure rasch und vollständig zu oxydieren vermag.<sup>1</sup>

Durch Schütteln mit einer sehr verdünnten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung gelingt es, nitrose Gase quantitativ zu absorbieren.<sup>2</sup> Gleich-

<sup>1</sup> Busch, Ber. Deutsch. chem. Ges., 39, 1401 (1906).

<sup>2</sup> Haber und König, Z. f. Elektroch., 13, 297 (1907). Siehe auch Wilfarth, Z. f. analyt. Ch., 23, 587 (1884), der die acidimetrische Bestimmung nach erfolgter Absorption in (alkalischer) Wasserstoffsuperoxydlösung anwendete.



zeitig gestattet diese Methode, den Versuchsfehler zu verringern, da an Stelle der indirekten Titration eine direkte tritt.

Es handelte sich für die Festlegung dieser Methode um den Nachweis, ob  $\text{H}_2\text{O}_2$  strömende nitrose Gase (beziehungsweise  $\text{HNO}_2$ ) in dem beschriebenen Absorptionssystem sofort zu  $\text{HNO}_3$  oxydiert, obwohl Lunge<sup>1</sup> unter den von ihm gewählten Versuchsbedingungen vollständige Absorption nicht erzielen konnte; ferner ob nicht ein Verdampfungsverlust an  $\text{HNO}_3$  eintreten kann. Nun besitzen  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gemische bei ungefähr 66%  $\text{HNO}_3$  ein Dampfdruckminimum<sup>2</sup> und der Partialdruck der  $\text{HNO}_3$  ist daher bei der geringen Konzentration der entstehenden Lösung so niedrig,<sup>3</sup> daß praktisch nur Wasser abdestilliert.

Es ergaben der Reihe nach 0.3-, 0.6- und einprozentige Lösungen bei Anwendung von nur einer Vorlage unzureichende Oxydation; hingegen gelang unter Einschaltung von zwei mit einprozentiger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung beschickten Vorlagen vollständige Absorption. Mit 1½prozentiger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung konnte nun auch schon in einer Vorlage der Zweck erreicht werden. Als Wasserstoffsuperoxydlösung wurde das meist ganz säurefreie 30prozentige Präparat angewendet. Durch Parallelversuche wurde auf einen eventuellen Säuregehalt desselben geprüft.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Lunge, Z. f. angew. Ch., 568 (1890).

<sup>2</sup> H. E. Roscoe, Liebig's Annalen, 116, 203 (1860). — Foerster und Koch, l. c.

<sup>3</sup> A. Saposchnikoff, Z. f. phys. Ch., 53, 225 (1905).

<sup>4</sup> Der Farbenumschlag des Phenolphthaleins zeigte sich in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung wohl etwas schwächer, war aber immerhin deutlich erkennbar.

Tabelle II.  
Absorption von  $N_2O_4$  in  $1\frac{1}{2}$  prozentiger  $H_2O_2$ -Lösung.

Versuchsnummer	Angewandte NO-Menge (0°, 760 mm)	Kubikzentimeter $n_{20}^{20}$ KOH	Titer der KOH in Kubikzentimetern NO	Gefundenes NO	
				0°, 760 mm	in Prozenten des angewandten
V	3.85	2.85	1.366	3.88	101
VI	4.55	3.50	1.366	4.70	102
VII	3.07	2.30	1.353	3.11	101
VIII	1.46	1.10	1.353	1.49	102

Durch das positive Ergebnis der Versuche mit  $H_2O_2$ -Lösungen dürfte auch die naheliegende Frage gelöst erscheinen, ob sich nitrose Gase bei Gegenwart von überschüssigem Ozon nicht einfach in Wasser vollständig absorbieren lassen. Die zu diesem Zwecke nötige Oxydation erfolgt hier schon am Gase selbst und das entstandene  $N_2O_5$  wird vom Wasser leicht aufgenommen. Der mögliche Absorptionsverlust durch Verdampfung von  $HNO_3$  kommt, wie auch die  $H_2O_2$ -Versuche gezeigt haben, nicht in Betracht.

## 2. Ozonbestimmung.

Die analytische Bestimmung des Ozons erfolgte durch Absorption in neutraler JK-Lösung, die sich nach den Arbeiten von Ladenburg und Quasig<sup>1</sup> als einwandfrei erwiesen hat, und zwar diente hierzu wieder die oben beschriebene Vorlage, die eben für Ozonabsorption angegeben worden war. Im vorliegenden Fall aber ist Ozon stets in Gegenwart von  $N_2O_5$  vorhanden; ob nun durch die entstehende  $HNO_3$  das bei der Absorption des Ozons in JK gebildete KOH überneutralisiert wird, hängt von dem gegenseitigen Mengenverhältnis ab und konnte erst auf Grund der Entladungsversuche erkannt werden. Saure Jodkalilösungen aber ergeben nach Ladenburg und Quasig zu hohe Ozonwerte. Wollte man aber diesem Fehler

<sup>1</sup> Ladenburg und Quasig, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 34, 1184 (1901).



auf jeden Fall vorbeugen, so mußte eine Flüssigkeit vorgeschaltet werden, welche die Säure zurückhält, ohne auf Ozon zu wirken. Als solche würde hier, wie oben gezeigt, schon Wasser genügen, da die Löslichkeit des Ozons in Wasser gering ist; unter den einander widersprechenden Angaben in der Literatur erscheint diejenige, nach welcher Wasser nur 0.01 seines Volumens an Ozon löst, als die verlässlichste.<sup>1</sup>

Es schien daher auch die gleichzeitige quantitative Bestimmung von Ozon und  $N_2O_5$  durchführbar; warum dies nicht geschah, wird weiter unten erörtert werden. Um ferner eine Zersetzung der  $HNO_3$  zu vermeiden, wurde häufig statt Wasser eine verdünnte angesäuerte Kaliumpermanganatlösung vorgeschaltet, die mit Ozon nicht reagiert.

Die Absorption nahm bei diesen Versuchen ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stunden in Anspruch; bei späteren Bestimmungen mußte aber die Absorptionsgeschwindigkeit erhöht werden. Hierbei treten weiße Nebel, wahrscheinlich von  $J_2O_5$  auf, welche aber bei der Einführung der Gase durch Kapillaren in die JK-Lösung nach Jahn<sup>2</sup> nur so geringe Verluste hervorrufen, daß sie vollkommen vernachlässigt werden dürfen.

In jedem Falle wurde das ausgeschiedene Jod nach vorherigem Ansäuern mit  $\frac{1}{10}$  Natriumthiosulfat titriert.

### III. Entladungsversuche in Luft.

Wie bereits erwähnt, war die Aufgabe, die bei der Erscheinung von Hautefeuille und Chappuis sich abspielenden chemischen Vorgänge durch kinetische Verfolgung des Reaktionsverlaufes kennen zu lernen.

Zur Feststellung der nach bestimmten Zeiten der Entladung vorliegenden Gaszusammensetzung mußte die gesamte Gasmenge der analytischen Bestimmung zugeführt werden. Zu diesem Zwecke wurde in jedem Falle die Entladung eine gewisse Zeit durchgeführt und nach Abstellung wurden die

<sup>1</sup> A. Ladenburg, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 31, 2508 (1898).

<sup>2</sup> St. Jahn, Z. f. anorg. Ch., 60, 337 (1908).



Gase durch eingesaugte Luft im langsamen Strom in das Absorptionsgefäß gedrängt.

Es mußte vor allem festgestellt werden, ob man es in der Hand habe, die äußeren Bedingungen derart zu fixieren, daß bei verschiedenen Versuchen nach gleichen Zeiten der gleiche Fortschritt der chemischen Reaktionen zu verzeichnen sei. Eine bejahende Antwort war schon zweifelhaft, da viele Forscher, vor allem Warburg, eine starke Veränderlichkeit des Elektrodenmaterials bei fortdauernder Benutzung verzeichnen. Tatsächlich zeigte sich, daß unter sonst gleichartigen Bedingungen mehr oder weniger starke Schwankungen im zeitlichen Verlauf eintraten. Auf welche Weise die Durchführung dennoch möglich sein sollte, lehrten die folgenden Versuchsreihen.

Ein wichtiger Anhalt für den Fortgang der Reaktionen im Gasinnern war durch die Druckmessung gegeben. Die Ablesungswerte mußten innerhalb eines Versuches, um miteinander vergleichbar zu sein, auf den Anfangszustand des Volumens, der Temperatur und des äußeren Druckes zurückgeführt werden. Zugleich wurden sämtliche Druckwerte, um auch die verschiedenen Versuche zueinander in Beziehung zu bringen, auf 760 mm bezogen.

Was die Reduktion auf das ursprüngliche Volumen betrifft, die an jeder vom Anfangswert verschiedenen Ablesung vorgenommen werden mußte — von der Anbringung eines Niveaurohres wurde aus den eingangs besprochenen Gründen abgesehen — so war sie durch folgende Rechnung zu ermitteln.

Bedeutet:

$V_S$  das Volumen des Siemensrohres zwischen den Hähnen,

$V_M$  das Volumen des Manometerrohres von Hahn 4 bis zum Niveau der Manometerflüssigkeit,

$V = V_S + V_M$ ,

$dV$  die Volumdifferenz im Stande der Quicksilberkuppe zur Anfangsablesung,

$dV = q \cdot h$  ( $q$  = innerer Querschnitt des Manometerrohres =  $24 \text{ mm}^2$ ;  $h$  = Höhe der Hg-Säule im inneren Schenkel, gewöhnlich =  $1/2$  Ablesung),

$p$  der im Gefäße jeweils herrschende Gasdruck,  
 $\pm dp$  die an der Ablesung anzubringende Korrektur,  
 dann ergibt sich nach den Gasgesetzen:

$$\frac{V \pm dV}{V} = \frac{p \pm dp}{p}$$

und hieraus:

$$dp = \frac{dV}{V} \cdot p.$$

Bei 760 mm äußerem Druck beträgt z. B.  $dp$  für  $h = 10$  mm Hg (Ablesung = 20 mm Hg) 1.15 mm für Siemensrohr I und II, 5.2 mm für Siemensrohr III, bei einem möglichen Fehler von 3 bis 4%. Da für ein Siemensrohr  $V$  konstant und  $dV$  der Höhe der Hg-Säule proportional ist, wurde zur Vereinfachung der Rechnung für je 1 mm der Wert  $\frac{dV}{V}$  berechnet und in eine

Tabelle eingetragen; es genügte dann, den der Ablesung entsprechenden Wert mit dem jeweils im Innern herrschenden Druck zu multiplizieren, um die »Volumkorrektur« (V. K.), wie sie genannt werden soll, zu erhalten.

Nunmehr mußten die Schwankungen der Temperatur im Laufe eines Versuches berücksichtigt werden; als Temperatur des Gasinnern haben wir auch während der Entladung das Mittel aus den Thermometerablesungen in den beiden Belegflüssigkeiten angenommen. Diese Korrektur, die entsprechend als »Temperaturkorrektur« (T. K.) bezeichnet werden soll, ergibt sich zu  $\frac{p}{T}$  pro 1° C., wobei  $p$  der jeweils im Innern herrschende Druck und  $T$  die betreffende absolute Temperatur vorstellen. Sie beträgt bei 760 mm Hg und 15° C. für 1° C. 2.6 mm.

Bei den Entladungen beobachtet man, wie bekannt, nach Abstellung auch bei vollkommen konstant gehaltener Temperatur ein plötzliches Sinken des Druckes, das bei Anwendung hoher Spannungen einen recht beträchtlichen Wert erreichen kann.<sup>1</sup> Da dieser scheinbare Überdruck sich unter sonst

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Le Blanc und Davies, Z. f. Elektroch., 14, 361 (1908).



gleichen Bedingungen geradezu als ein Maß der elektrischen Energie darzustellen scheint, glauben wir, daß er der kinetischen Energie der übergehenden Elektronen entspricht und dadurch den Mittelwert der kinetischen Energie des gesamten Gases erhöht. Er wäre daher mit einer Temperaturerhöhung während der Entladung zu vergleichen. Dieser »Temperaturvorsprung« (T. V.) wurde durch öftere Stichproben während jedes Versuches ermittelt. Welchen Grund diese Erscheinung auch haben mag, jedenfalls muß der entsprechende Druckwert zu jeder Ablesung, die während der Entladung vorgenommen wurde, zugezählt werden.

Es erübrigte nunmehr, Schwankungen des äußeren Barometerstandes in Betracht zu ziehen und die so erhaltenen Werte des Druckes mit einem dem Anfangsdruck des betreffenden Versuches entsprechenden Faktor zur Reduktion auf 760 mm zu multiplizieren. (Der Faktor beträgt z. B. für 740 mm 1.027). Die so berechneten Werte sind in den Tabellen mit S. K. (Schlußkorrektur) bezeichnet.

Bei den folgenden orientierenden Vorversuchen werden der Kürze halber nur die Ablesungen und die berechneten Endwerte (S. K.) angeführt. Für die sich anschließenden Grundversuche werden als Beispiele der Berechnungen die vollständigen Tabellen wiedergegeben.

### A. Vorversuche.

Diese wurden in Siemensrohr I durchgeführt.

Der Entladungsraum wurde vor jedem Versuch mit trockener, von Kohlensäure befreiter Luft gefüllt. Während der Entladung wurde nach gewissen Zeiträumen (in der Tabelle in Minuten angegeben) durch kurzes, zum Druckausgleich eben hinreichendes Öffnen des Manometerhahnes die Ablesung vorgenommen, gleichzeitig die Thermometeranzeigen innen und außen verzeichnet und der äußere Barometerstand verglichen. Die Ablesungen sind als Minderdruck in Millimetern Hg angegeben.

Der Zeitpunkt der Erreichung des Druckminimums, auf den die Braunfärbung des Gases unter starker Drucksteigerung



erfolgt, ist ebenso wie der zugehörige Druckwert hervor-  
gehoben. Die Entladung wurde gewöhnlich bis zur Erreichung  
des stationären Zustandes durchgeführt, in welchem das Gas  
wieder farblos erscheint.

In den ersten Versuchen (Nr. 1 bis 8) bedeckten die Beleg-  
flüssigkeiten nur zirka neun Zehntel der Höhe des Entladungs-  
raumes. Bei den Versuchen Nr. 2 bis 4 fehlen die Daten für  
die elektrischen Größen.

In den Tabellen bedeuten:

$t^0$  Mitteltemperatur der beiden Belegflüssigkeiten,

$b$  reduzierter Barometerstand in  $mm$  Hg,

$J_p$  primäre Stromstärke,

$E_p$  primäre Spannung,

$E_s$  sekundäre Spannung,

V. K. Volumkorrektur,

T. K. Temperaturkorrektur,

T. V. Temperaturvorsprung,

S. K. Schlußkorrektur.

## I. Versuche mit Gleichstrom.

## a) 2800 Unterbrechungen pro Minute.

## Versuch Nr. 1.

$$J_p = 2.0 \text{ Ampere, } E_p = 22 \text{ Volt, } E_s = 6000 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	14.9	739.5	0.0		0.0
2	15.3		1.5	1.5	2.6
5	15.6		4.5		6.9
10	15.8		8.5		11.3
20	16.0		10.0		14.0
40	16.1		11.5		17.1
60	15.9		14.0		19.3
80	15.5		16.5		21.0
100	15.6		17.5		22.6
120	16.2		19.0		25.8
140	16.5		20.0		27.5
160	16.3		22.0		29.1
176	16.3	739.5	22.5	1.5	29.6
178	16.3		21.0	Braun- färbung	28.0
180	16.5		17.0		24.1
183	16.6		14.0		21.4
202	16.6		6.0		12.7
295	16.4		— 5.5		0.5
310	16.4		— 5.5	2.0	0.5
nach Abstellung	16.4	739.0	— 3.5		0.7



## Versuch Nr. 2.

 $E_s$  größer als bei 1.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	14.2	740.5	0.0	2.0	0.0
2	14.7		3.0	2.0	6.8
5	15.2		4.5		9.4
10	15.6		6.0		12.2
25	16.0		12.0		19.7
35	16.1	740.0	15.0		23.9
55	16.1		20.0		29.4
57	16.1	740.0	20.5	2.0	29.9
58	16.2		13.0		21.2
60	16.3	739.5	9.0		18.5
63	16.4		5.0		14.2
70	16.5		— 2.0		7.0
75	16.6		— 5.0		3.8
80	16.6	739.0	— 7.5		1.1
90	16.5		— 8.5		0.5
120	16.6	738.5	— 9.0	2.0	0.7
nach Abstellung	16.2		— 6.0		0.7

## Versuch Nr. 3.

 $E_s$  größer als bei 2.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	13.5	740	0.0		0.0
3	15.1		1	4.5	10.3
5	15.6		2.5		13.0
10	16.1		6.0		17.9
20	16.4		12.0		24.8
30	16.1		15.5		28.1
35	16.2	740	16.0	4.5	29.2
36	16.2		13.0		25.9
38	16.4		0.0		12.3
40	16.3		— 3.0		8.5
45	16.2		— 7.0		4.2
50	16.1		— 9.0		1.5
100	16.4	740.5	— 10.0	5.0	1.0
nach Abstellung	16.2		— 5.0		1.1



## I. Versuche mit Gleichstrom.

## a) 2800 Unterbrechungen pro Minute.

## Versuch Nr. 1.

$$J_p = 2.0 \text{ Ampere, } E_p = 22 \text{ Volt, } E_s = 6000 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	14.9	739.5	0.0		0.0
2	15.3		1.5	1.5	2.6
5	15.6		4.5		6.9
10	15.8		8.5		11.3
20	16.0		10.0		14.0
40	16.1		11.5		17.1
60	15.9		14.0		19.3
80	15.5		16.5		21.0
100	15.6		17.5		22.6
120	16.2		19.0		25.8
140	16.5		20.0		27.5
160	16.3		22.0		29.1
176	16.3	739.5	22.5	1.5	29.6
178	16.3		21.0	Braun- färbung	28.0
180	16.5		17.0		24.1
183	16.6		14.0		21.4
202	16.6		6.0		12.7
295	16.4		— 5.5		0.5
310	16.4		— 5.5	2.0	0.5
nach Abstellung	16.4	739.0	— 3.5		0.7

## b) 1400 Un. Versuch Nr. 2.

 $E_s$  größer als bei 1.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	14.2	740.5	0.0	2.0	0.0
2	14.7	739.5	3.0	2.0	6.8
5	15.2	739.5	4.5	2.0	9.4
10	15.6	739.5	6.0	2.0	12.2
25	16.0	739.5	12.0	2.0	19.7
35	16.1	740.0	15.0	2.0	23.9
55	16.1	740.0	20.0	2.0	29.4
57	16.1	740.0	20.5	2.0	29.9
58	16.2	739.5	13.0	2.0	21.2
60	16.3	739.5	9.0	2.0	18.5
63	16.4	739.5	5.0	2.0	14.2
70	16.5	739.5	— 2.0	2.0	7.0
75	16.6	739.5	— 5.0	2.0	3.8
80	16.6	739.0	— 7.5	2.0	1.1
90	16.5	738.5	— 8.5	2.0	0.5
120	16.6	738.5	— 9.0	2.0	0.7
nach Abstellung	16.2	738.5	— 6.0	2.0	0.7

## Versuch Nr. 3.

 $E_s$  größer als bei 2.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	13.5	740	0.0	4.5	0.0
3	15.1	740	1	4.5	10.3
5	15.6	740	2.5	4.5	13.0
10	16.1	740	6.0	4.5	17.9
20	16.4	740	12.0	4.5	24.8
30	16.1	740	15.5	4.5	28.1
35	16.2	740	16.0	4.5	29.2
36	16.2	740	13.0	4.5	25.9
38	16.4	740	0.0	4.5	12.3
40	16.3	740	— 3.0	4.5	8.5
45	16.2	740	— 7.0	4.5	4.2
50	16.1	740	— 9.0	4.5	1.5
100	16.4	740.5	— 10.0	5.0	1.0
nach Abstellung	16.2	740.5	— 5.0	5.0	1.1



## Versuch Nr. 4.

 $E_s$  größer als bei 3.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	14.9	736.5	0.0		0.0
2	15.8		— 1.0	7.0	8.8
5	16.6		0.0		11.9
10	17.1		3.5		16.7
20	17.6		10.0		25.1
28	17.7	736.5	—	7.0	28.5
30	17.7		2.0		12.4
32	17.8		— 9.5		4.7
35	17.8		— 16.0	11.5	2.0
40	18.1		— 18.5		0.5
55	18.1		— 18.5	11.5	0.5
nach Abstellung	17.1	736.5	— 5.0		0.4

## Versuch Nr. 5.

 $J_p = 5.0$  Ampere,  $E_p = 47$  Volt,  $E_s = 13.000$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	14.2	748.0	0.0		0.0
5	16.6		— 7.5	18.0	16.8
7	17.4		— 5.5		20.8
8	17.5		— 4.0		22.3
12	17.6	748.0	0.5	18.0	27.7
16	19.3		8.5		4.4
20	17.9		— 7.5		1.7
35	17.3	748.5	— 5.5		1.6



## b) 1400 Unterbrechungen pro Minute.

## Versuch Nr. 6.

 $J_p = 1.3$  Ampere,  $E_p = 14$  Volt,  $E_s = 3900$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	15.2	739.5	0.0		0.0
2	15.4		2.5	0.0	3.3
5	15.5		3.5		4.8
10	15.6		5.5		7.0
25	15.7		8.5		10.8
60	16.1		11.5		15.0
125	16.4		15.5		19.9
180	16.8		17.5		23.1
200	16.9		18.5		24.7
240	17.4		19.5		26.8
280	17.6		20.5		28.5
320	17.5		22.0		29.5
340	17.7		22.5		30.5
370	18.0		22.5		31.4
375	18.0	739.5	22.5	0.0	31.4
377	18.1		20.5		29.6
379	18.1	739.5	17.5		25.3
					Abstellung

## II. Versuche mit Wechselstrom (50~).

## Versuch Nr. 7.

 $J_p = 3.0$  Ampere,  $E_p = 40$  Volt,  $E_s = 11.000$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	13.3	739.5	0.0		0.0
5	13.9		4.5	0.0	6.4
15	14.2		8.5		11.6
30	14.6		11.5	1.0	16.9
50	15.6		13.0		21.3
70	15.8		17.5		26.6
80	15.8		20.0		29.0
84	15.6	739.5	20.5	1.0	29.4
86	15.6		5.5	12.5	25.0
90	16.2		-13.5		5.8
105	16.5		-19.5	12.5	0.3
nach Abstellung	16.5	739.5	-7.5		0.4

## Versuch Nr. 8.

$J_p = 4.5$  Ampere,  $E_p = 55$  Volt,  $E_s = 15.000$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	17.3	736.7	0.0		0.0
2	18.8		— 8.5	13.5	8.6
5	20.0		— 5.5		15.2
10	20.1		2.0		23.7
12	20.2		3.5		25.5
14	20.3	736.7	5.5	13.5	28.0
16	20.4		— 17.0	13.5	3.6
18	20.4		— 19.5		0.9
29	20.5		— 19.5	13.5	1.2
nach Abstellung	19.7	736.7	— 4.5		1.3

Diese Versuche sind in Fig. 2 und 3 (Taf. I) graphisch dargestellt.

Es ergibt sich also zunächst, daß der Verlauf der Entladung im abgeschlossenen Luftvolumen in der beschriebenen Weise stets eintritt und auch die qualitative Verfolgung bestätigte die Befunde früherer Untersuchungen.<sup>1</sup>

Der Druck fällt also zuerst rasch, dann langsamer, bis in einem gegebenen Augenblick ein scharfer Knick der Druck-

<sup>1</sup> Das für den Nachweis von Ozon und Stickstoffdioxid verwendete Präparat von Arnold und Mentzel (Ber. Deutsch. Chem. Ges., 35, 1324 [1902]), das Tetramethyldi-*p*-diamidodiphenylmethan, ist absolut verlässlich, wenn man die von Fischer und Marx (Ber. Deutsch. Chem. Ges., 39, 2555 [1906]) besprochenen Vorsichtsmaßregeln beobachtet. Danach ist vor allem darauf zu sehen, daß das »Tetramethylbasenpapier« stets feucht bleibt, weil sonst auch bei Gegenwart von Ozon an Stelle der Violettfärbung ein gelber Ton auftritt, der Stickstoffoxyde vortäuschen könnte. Das Reagens wird zwar durch Zugabe von Kaliumacetat oder freier Essigsäure zur alkoholischen Lösung noch viel empfindlicher, doch tritt nach einiger Zeit auch Blaufärbung an der Luft ein; deshalb wurde dieser Zusatz unterlassen.



Zeitkurve auftritt. Bis zu diesem Punkte ist Ozon nachweisbar, von da ab gleichzeitig mit der Braunfärbung des Gases nur mehr Stickstoffperoxyd. Der Zeitraum bis zum plötzlichen Anstieg der Druckwerte entspricht somit der »Ozonperiode«.

Außerdem geben aber diese Versuche neue wichtige Andeutungen, die aus dem Kurvenbild und der folgenden Zusammenstellung erkennbar sind.

Tabelle 1.

## Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

(Nr. 1 bis 8.)

Versuchsnummer	Druck-minimum	End-druck	Dauer der Ozon-periode (in Minuten)	Stromform	Sekundäre Spannung (in Volt)	Temperaturvorsprung (in Millimetern Hg) in der Ozon-periode	
	in Millimetern Hg						
6	31.4	—	375	Gleichstrom, 1400 Unterbrechungen pro Minute	3900	0.0	
1	29.6	0.7	176		2800 Unterbrechungen pro Minute	6000	1.5
2	29.9	0.7	57			— (> als in Versuch 1)	2.0
3	29.2	1.1	35			— (> als in Versuch 2)	4.5
4	28.5	0.4	28			— (> als in Versuch 3)	7.0
5	27.7	1.6	12	Wechselstrom	13000	18.0	
7	29.4	0.4	84		11000	1.0	
8	28.0	1.3	14		15000	13.5	

Der Besprechung muß vorausgeschickt werden, daß diese Versuche nur orientierenden Wert besaßen und quantitative Schlüsse mit Vorsicht gezogen werden durften. Jedenfalls aber zeigten sie die überraschende Tatsache, daß der Minimumdruck im Siemensrohr I trotz der starken Variierung der



elektrischen Verhältnisse nicht sehr schwankt. Ergibt sich doch bei Steigerung der Sekundärspannung auf mehr als das Dreifache, bei Verschiedenheit der Unterbrechungszahl und sogar bei Änderung der Stromform eine Differenz von 3·7 mm Hg, also nur 10% der Werte.

Im Zusammenhange mit dem Umstande, daß auch der Verlauf der Kurven ziemlich analog erscheint, war der Schluß naheliegend, daß die chemischen Vorgänge in den Gasen, welche ja die Kontraktion hervorrufen, wohl wenig voneinander abweichen.

Eine Veränderung der elektrischen Größen würde somit am Verlaufe der chemischen Reaktionen wesentlich nur die Geschwindigkeit beeinflussen, letztere allerdings in so starkem Maße, daß der ursprüngliche Plan, die analytischen Bestimmungen nach bestimmten Zeiten der Entladung vorzunehmen, aufgegeben werden mußte. Denn ganz abgesehen davon, daß man mit Schwankungen der Primärspannung zu rechnen hatte, verändert sich das Glasmaterial durch die Entladung und damit die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß Siemensrohr I, welches anfangs selbst effektiven Spannungen von 13.000 Volt bei unterbrochenem Gleichstrom längere Zeit hindurch ausgesetzt worden war, gegen Ende der vorliegenden Untersuchungen bei nur 9000 Volt knapp oberhalb der Verblasungsstelle der beiden Röhren durchgeschlagen wurde.

Die Geschwindigkeit, mit welcher der durch den Minimumdruck wahrscheinlich gekennzeichnete Zustand erreicht wird, wächst stark mit der Sekundärspannung, beziehungsweise mit der im Sekundärkreise verbrauchten elektrischen Energie. Betont sei noch, daß Wechselstrom eine geringere Wirkung wie Gleichstrom derselben Spannung zeigt.<sup>1</sup>

Parallel mit der sekundären Energie steigt der Temperaturvorsprung und erreicht bei hoher Spannung bereits so bedeutende Werte, daß die Berechnung des Druckes aus der Ablesung schon mit einer größeren Unsicherheit behaftet wird;

<sup>1</sup> Vgl. auch G. Lechner, Z. f. Elektroch., 17, 414 (1911).

außerdem steigt dann die Temperatur des Gases trotz Kühlung in unerwünschter Weise. Noch ein weiteres Moment wurde als eine Fehlerquelle erkannt. Wie erwähnt, stand das Niveau der Belegflüssigkeit nur bis zu neun Zehntel der Höhe des Entladungsraumes. Durch Diffusion in den hiedurch bedingten toten Raum konnten Unregelmäßigkeiten hervorgerufen werden.

Sollte sich die geringe Abhängigkeit der Druckwerte von den elektrischen Größen bewahrheiten, so war ein neuer, von der Geschwindigkeit unabhängiger Weg für die kinetische Verfolgung der chemischen Reaktionen gegeben. Man könnte dann für einen bezüglich der Druck-Zeitkurve einwandfrei festgelegten Versuch die zu bestimmten Drucken zugehörigen chemischen Werte analytisch bestimmen und darauf gestützt auch die gewünschte Konzentration-Zeitkurve für die betreffenden elektrischen Bedingungen aufstellen.

## B. Grundversuche.

Die folgenden Versuche sollten nun auf Grund der gewonnenen Erfahrungen den geforderten Zweck erfüllen und seien wegen ihrer Wichtigkeit für die ganze Arbeit ungekürzt wiedergegeben.

Gegenüber den früheren Versuchen mußte hier darauf gesehen werden, daß vor allem die Temperaturschwankungen innerhalb eines Versuches sowie einer ganzen Versuchsreihe womöglich nicht mehr als 2 bis 3° C. betragen, weil bei größeren Unterschieden vielleicht schon eine störende Beeinflussung durch die Temperatur erfolgt wäre, wie Warburg<sup>1</sup> an der Ozonisierung des Sauerstoffs gezeigt hat. Ferner mußten Versuche mit allzu großem Temperaturvorsprung ausgeschlossen werden und endlich sollte, wenn irgend möglich, wegen des Gases im Manometer, das vom gekühlten Entladungsraum abgesondert war, die Temperatur des Außenraumes von der im Gefäßinnern nicht allzu sehr abweichen.

<sup>1</sup> Warburg, Ann. d. Phys., (4) 9, 781 (1902).



In Anbetracht des Zieles, die Druckwerte zu den analytisch gefundenen Konzentrationen in Beziehung zu bringen, mußte noch eine rechnerische Operation vorgenommen werden:

Die Konzentrationen der Gasbestandteile mußten in Prozenten des Entladungsraumes, d. h. des durch die Hähne 3, 4 und 5 abgeschlossenen Volumens, ausgedrückt werden, während die Druckablesungen die Beziehung der Kontraktion zum Gesamtraum, nämlich der Summe von Entladungs- und Manometerraum, ausdrücken. Dies kommt bei dem kleinen Volumen der Siemensröhren sehr in Betracht und die nötige Korrektur erhöht etwas die Fehlergrenze. Man würde direkt vergleichbare Druckwerte nur erhalten, wenn der Manometerraum nicht von Null verschieden wäre. Aus diesem Grunde wurde bei Siemensrohr III ein kurzes Manometer verwendet. Daher sind sämtliche Druckwerte mit einem Faktor zu multiplizieren, der für kleine Schwankungen der Manometerflüssigkeit als konstant angenommen werden kann.

Er berechnet sich in der Nullage der Hg-Säule nach

$$\frac{V_S + V_M}{V_S} \text{ für Siemensrohr I zu } \frac{137 + 15}{137} = 1.11,$$

$$\text{„ „ II „ } \frac{141 + 14}{141} = 1.10,$$

$$\text{„ „ III „ } \frac{32.6 + 3.6}{32.6} = 1.11.$$

Die erhaltenen Werte sind in den folgenden Tabellen an die Kolumne S. K. (Schlußkorrektion) als »reduzierter Druck« (red. Dr.) angefügt.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Um über den Grad der Verlässlichkeit der korrigierten und reduzierten Druckwerte im klaren zu sein, wurde für die Rohre I und II die folgende Berechnung der Fehlerquellen angestellt:

Zu dem angenommenen Ablesungsfehler von 0.5 mm Hg muß für die Volumkorrektur, die mit einem Fehler von 3% behaftet sein kann, erst bei 50 mm Ablesung 0.1 mm in Betracht gezogen werden, während die Reduktion des Druckes auf das Entladungsvolumen mit 10% Fehlermöglichkeit erst bei



100 mm Ablesung mit 0.1 mm eine Rolle spielt. Für die Ablesungen während der Entladung bei stärkeren Temperaturschwankungen kommt eine Unsicherheit von 0.1° C., entsprechend 0.2 mm Druck, in Betracht.

Für die Versuche mit Stickstoff-Sauerstoffgemischen von Luftzusammensetzung beträgt somit der Fehler der korrigierten und reduzierten Druckwerte weniger als 1 mm, gewöhnlich zirka 0.5 mm. Für die später zu beschreibenden größeren Druckdifferenzen muß allerdings mit der Möglichkeit eines Fehlers von zirka 1 mm gerechnet werden.

Gleichstrom 3800 Volt, Spannung bis 1000 V

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

Ablesung in mm Hg

## Versuche in Siemensrohr I.

## Gleichstrom, 2800 Unterbrechungen pro Minute.

## Versuch Nr. 9.

$J_p = 1.95$  Ampere,  $E_p = 23$  Volt,  $E_s = 6300$  Volt.

$b = 746.5$  mm Hg,  $t = 12^\circ$  C. (während des Versuches blieb die Außentemperatur konstant).

$b_{\text{red.}} = 744.9$  mm Hg.

Zur Beziehung auf 760 mm sind die korrigierten Werte mit dem Faktor  $\frac{760}{744.9} = 1.020$  zu multiplizieren.

Zeit in Minuten	$t^\circ$			$b$	Ablesung in Millimetern Hg	V. K.	T. K.	T. V.	S. K.	Red. Dr.	$J_p$	$E_p$	$E_s$
	innen	außen	Mittel										
0	10.5	10.7	10.6	744.9	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	1.95	23.0	6300
2	10.8	10.8	10.8		4.0	4.2	4.7	1.5	6.3	7.0			
5	11.0	10.8	10.9		6.5	6.9	7.7		9.4	10.4			
10	11.4	10.8	11.1		8.0	8.5	9.8		11.5	12.8			
20	12.4	11.2	11.8		9.5	10.0	13.1		14.9	16.5	1.9	23.5	
30	12.4	11.2	11.8		12.0	12.7	15.8		17.6	19.6			
50	11.2	11.4	11.3		17.0	18.0	19.8		21.7	24.1			



70	12.4	11.6	12.0		18.5	19.6	23.2		25.2	27.9	1.85	23.5	
90	13.2	11.7	12.5		20.0	21.2	26.0		28.1	31.2			
120	11.9	11.8	11.9	744.9	24.5	25.9	29.2		31.3	34.7			
140	12.7	12.1	12.4		25.5	26.9	31.5	1.0	33.1	36.7			
160	12.7	12.0	12.4		26.5	28.0	32.5		34.1	37.9			
166	12.4	12.0	12.2	744.9	—	—	—	1.0	34.4	38.2	1.85	23.7	6500
167	12.4	12.0	12.2		25.5	26.9	30.9		32.5	36.1	1.85	23.0	
169	12.1	12.0	12.1		21.0	22.2	26.0		27.5	30.6			
173	12.0	12.0	12.0		17.0	18.0	21.6	1.0	23.1	25.6	1.85	22.5	
180	11.9	12.0	11.9		12.5	13.2	16.5		17.9	19.8			
190	11.8	12.0	11.9		8.0	8.5	11.9		13.2	14.6	1.85	22.0	
200	11.8	12.0	11.9	744.9	5.0	5.3	8.7		9.9	11.0		21.5	
220	12.0	11.8	11.9		— 0.5	— 0.5	2.9		4.0	4.4			
240	12.6	11.8	12.2	744.4	— 2.5	— 2.6	1.6		2.6	2.9		21.0	
260	12.6	11.8	12.2		— 4.0	— 4.2	0.0	1.5	1.5	1.7	1.85	20.5	
270	11.9	11.9	11.9		— 4.0	— 4.2	— 0.8	1.8	1.0	1.1			
285	11.7	12.2	11.9		— 4.0	— 4.2	— 0.8		1.0	1.1	1.85	20.5	5600
nach Abstellung	11.6	12.0	11.8	744.4	— 2.0	— 2.1	+ 1.0		1.0	1.1	0.00	0.0	



## Versuch Nr. 10.

 $J_p = 3.35$  Ampere,  $E_p = 34$  Volt,  $E_s = 9300$  Volt.

 $b = 751.8$  mm Hg,  $t = 13^\circ \text{C.}$  (konstant).

 $b_{\text{red.}} = 750.0$  mm Hg.

$$\frac{760.0}{750.0} = 1.013.$$

Zeit in Minuten	$t^\circ$			$b$	Ablesung in Millimetern Hg	V. K.	T. K.	T. V.	S. K.	Red. Dr.	$J_p$	$E_p$	$E_s$
	innen	außen	Mittel										
0	9.8	10.2	10.0	750.0	0.0	0.0	0.0	—	0.0	0.0	3.35	34.0	9300
2	11.4	10.2	10.8		1.5	3.6	9.7	6.0	9.7	10.8		34.5	
5	12.9	10.2	11.6		2.5	6.8	13.0		13.0	14.4			
11	13.6	10.4	12.0		6.5	12.1	18.3		18.3	20.3	3.3	34.5	
17	13.6	10.8	12.2		10.0	16.3	22.6		22.6	25.1			
19	13.4	11.0	12.2		11.0	17.3	23.6		23.6	26.2			
25	13.2	11.2	12.2		14.0	20.5	26.9	6.0	26.9	29.8			
30	12.7	11.3	12.0		16.5	22.7	29.1		29.1	32.3			
35	12.6	11.4	12.0		18.5	24.7	31.1		31.1	34.5	3.3	34.0	
39.5	—	—	—	750.0	—	—	32.9	6.0	32.9	36.5	3.3	34.0	9300
40	12.5	11.5	12.0		13.0	18.9	25.2		25.2	28.0	3.3	33.0	
42	12.6	11.6	12.1		— 1.0	+ 4.5	10.6		10.6	11.8			
45	12.8	11.6	12.2		— 6.0	— 0.6	5.5		5.5	6.1	3.3	32.5	
50	12.8	11.7	12.2		— 13.0	— 7.8	1.7	9.5	1.7	1.9			
55	12.6	11.8	12.2		— 13.5	— 8.4	1.3		1.3	1.4	3.3	32.0	
60	12.6	11.8	12.2		— 13.5	— 8.4	1.3	9.7	1.3	1.4	3.3	31.5	8700
nach Abstellung	11.6	11.6	11.6	750.0	— 3.0	1.3	1.3	—	1.3	1.4	0.0	0.0	

## Gleichstrom, 1400 Unterbrechungen pro Minute.

## Versuch Nr. 11.

 $J_p = 2.4$  Ampere,  $E_p = 25$  Volt,  $E_s = 6900$  Volt. $b = 755.7$  mm Hg,  $t = 14^\circ$  C. (konstant). $b_{red.} = 753.8$  mm Hg.

$$\frac{760}{753.8} = 1.008.$$

Zeit in Minuten	$t^\circ$		$b$	Ablesung in Millimetern Hg	V. K.	T. K.	T. V.	S. K.	Red. Dr.	$J_p$	$E_p$	$E_s$
	innen	außen	Mittel									
0	12.2	11.4	11.8	0.0	0.0	0.0	—	0.0	0.0	2.4	25.0	6900
2	12.8	11.4	12.1	4.0	4.2	5.0	3.0	8.1	9.0			
5	13.6	11.4	12.5	6.0	6.4	8.2		11.3	12.5			
10	13.2	11.5	12.4	9.0	9.5	11.1		14.2	15.8	2.35	25.0	
20	12.0	11.8	11.9	15.0	15.9	16.2		19.4	21.5			
30	13.6	12.0	12.3	18.0	19.0	20.3		23.5	26.1			
40	12.2	12.2	12.2	20.5	21.7	22.7		25.9	28.8			
74	12.4	12.6	12.5	26.5	28.0	29.8	3.0	33.1	36.7			
76	—	—	—	—	—	—		33.3	37.0	2.35	25.0	6900
76.5	12.4	12.6	12.5	18.5	19.5	21.3		24.5	27.2		24.5	
81	12.6	12.6	12.6	7.0	7.4	9.5	3.0	12.6	14.0			
105	13.2	12.8	13.0	—	—	—	5.0	0.8	0.9	2.30	22.5	
185	14.4	13.4	13.9	—	—	—	5.2	0.8	0.9	2.30	22.5	6200
nach Abstellung	14.0	13.4	13.7	—	—	0.8	—	0.8	0.9	0.0	0.0	



Die Versuche Nr. 9, 10 und 11 haben somit die gehegten Erwartungen erfüllt. Ein Blick auf die Kurven (Fig. 4) lehrt, daß die Ablesungen, vor allem in der Ozonperiode, gewöhnlich nicht einmal die erlaubten Abweichungen aufweisen. Der Wert des Druckminimums (in den Tabellen hervorgehoben) ist durch Interpolation gewonnen, um nicht durch wiederholtes Hahn-öffnen Störungen durch Diffusion zu verursachen. Er nimmt, worauf schon die Vorversuche hindeuteten, mit steigender sekundärer Spannung oder richtiger mit steigender sekundärer Energie ein wenig ab, während die Geschwindigkeit, mit der dieser Punkt erreicht wird, stark zunimmt.

Der Versuch mit der halben Unterbrechungszahl von 1400 reiht sich vollständig ein, was nicht zu verwundern ist, da nach der Wirkungsweise des Quecksilberunterbrechers die Zahl der Unterbrechungen keinen Einfluß auf den Verlauf der Stromkurve nimmt.

Die Versuche Nr. 9 und 10 bilden nach dem oben ausgesprochenen Plane die Grundlage für die kinetische Verfolgung der chemischen Reaktionen während der Entladung.

Anschließend hieran seien aber vorerst die entsprechenden Versuche in Siemensrohr II und III wiedergegeben, die natürlich unter denselben Vorsichtsmaßregeln durchgeführt wurden; was die hier anzubringenden Umrechnungen anbelangt, so unterscheiden sie sich für Siemensrohr II bloß in dem Faktor zur Reduktion auf das Entladungsvolumen, für Siemensrohr III außerdem in der Volumkorrektur.

Die Tabellen erscheinen in der gekürzten Form, indem nur die Ablesungen und die reduzierten Druckwerte angegeben werden.



Gleichstrom **Versuche in Siemensrohr II.****Gleichstrom, 2800 Unterbrechungen pro Minute.****Versuch Nr. 12.** $J_p = 1.9$  Ampere,  $E_p = 22.5$  Volt,  $E_s = 6200$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	13.2	738.1	0.0	0.0	0.0	1.9	6200
2	13.5		6.0	1.5	9.7		
5	13.6		9.0		13.5		
11	13.7		12.5		18.0		
20	12.9		17.0		21.3		
30	13.1		19.5		24.8	1.85	
50	13.0		24.0		29.9		
75	13.4		28.0	1.0	35.3		
81	—	738.1	—		37.0	1.85	6200
82	13.4		22.5	1.0	28.7		6000
85	13.5		16.0		21.2		
91	13.6		10.5		14.8		
100	13.7		4.5		7.8		5900
110	13.1		2.5		3.8		
120	13.3		0.0		1.3		
130	13.4		— 0.5		1.1		
160	13.6		— 1.0	1.0	1.1	1.85	5900
nach Abstellung	13.4	738.1	0.5	0.0	1.1	0.0	0

## Versuch Nr. 13.

 $J_p = 2.4$  Ampere,  $E_p = 25$  Volt,  $E_s = 6900$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	12.5	739.3	0.0	0.0	0.0	2.4	6900
2	13.0		6.5	2.5	10.9		7300
5	13.2		9.5		14.7		7400
15	13.8		14.0		23.3		
26	13.9		18.5		28.8		
33	13.5		21.5		31.3		
38	13.0		24.5		33.0	2.35	
42	12.7		26.0		34.5		
48	12.8		27.5	2.5	36.5		
49.5	—	739.3	—		37.0	2.35	7500
50	12.7		24.5		32.7		
52	12.7		17.5		24.3		
56	12.7		9.5		14.7		
65	12.9		- 0.5		3.4		6700
75	12.6		- 2.5	2.8	0.6		
80	12.9		- 3.0		0.6	2.35	6500
nach Abstellung	12.7	739.3	0.0	0.0	0.6	0.0	0

## Versuch Nr. 14.

 $J_p = 3.35$  Ampere,  $E_p = 36$  Volt,  $E_s = 9900$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	12.9	746.7	0.0	0.0	0.0	3.35	9900
2	13.4		1.0	8.0	11.4		
5	14.1		5.5		18.8		
8	14.3		8.5		23.0		
10	14.4		10.5		25.6		
13	14.5		13.5		29.5		
15	14.5		15.0	8.0	31.4		
16	—	746.7	—		32.5	3.35	10000
16.5	14.5		13.0		28.9		
18	14.4		1.0		14.3		9800
23	14.7		-11.0	9.0	2.2		9600
27	14.4		-11.5		0.8		
30	14.1		-10.5	9.2	0.9	3.35	9400
nach Abstellung	13.4	746.7	- 0.5	0.0	0.9	0.0	0



## Gleichstrom, 1400 Unterbrechungen pro Minute.

## Versuch Nr. 15.

$$J_p = 1.4 \text{ Ampere, } E_p = 15 \text{ Volt, } E_s = 4100 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	12.4	739.6	0.0	0.0	0.0	1.4	4100
2	12.6		3.5	0.5	5.3		4400
5	12.6		6.5		8.8		
10	12.6		9.0		11.9		
25	12.8		12.5		16.6		4500
60	13.0		16.5		22.0		
100	12.9		21.0		27.1		4700
140	12.9		24.0		30.8		
180	13.1	739.4	26.5	0.0	33.8	1.35	
220	13.0	739.2	28.5		36.2		4800
260	13.2		30.0		38.6		
266	—	739.0	—		39.0	1.35	4800
266	13.3		30.0	0.0	38.5		
272	13.3		22.5		29.9		4500
280	13.3		17.5		24.6		
300	13.5	739.3	9.5		14.7		
340	13.4		2.0		5.5		
380	13.4	739.5	0.0		2.9		
400	13.4		- 1.5	0.3	1.2	1.35	3950
nach Abstellung	13.3	739.7	- 1.0	0.0	1.2	0.0	0

## Versuch Nr. 16.

$$J_p = 2.45 \text{ Ampere, } E_p = 25 \text{ Volt, } E_s = 6900 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	12.5	744.5	0.0	0.0	0.0	2.45	6900
2	12.9		4.5	4.5	11.5		7000
5	13.3		6.5		15.2		
10	13.6		10.0		19.9		
20	13.7		16.5		27.0		
30	13.3		22.5	3.5	32.9		
38.5	—	744.5	—		37.0	2.4	7000
39	12.8		22.5		31.3		
40	12.8		16.0		23.8		6900
43	13.0		6.0		12.3		6700
45	13.1		3.5		9.8		
50	13.2		0.0		5.8		6600
60	12.9		- 4.0	5.0	2.0		6500
70	12.9		- 5.0	5.1	0.9	2.4	6500
nach Abstellung	12.8	744.5	0.0	0.0	0.9	0.0	0



## Wechselstrom (50 ~).

## Versuch Nr. 17.

 $J_p = 3.2$  Ampere,  $E_p = 40$  Volt,  $E_s = 11.000$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	11.8	726.7	0.0	0.0	0.0	3.2	11000
2	12.2		5.5	1.5	9.6	3.25	11100
5	12.4		7.5		12.5		
10	12.6		9.5		15.5	3.35	11500
20	12.8		13.5		20.9	3.4	
30	12.4		17.5		24.8		
50	12.5		22.5		31.0		
70	12.3		27.5	1.5	36.5		
73.5	—	726.7	—		37.5	3.4	11600
74	12.3		24.5		32.9		
78	12.9		2.0		7.4		
86	13.0		- 9.0	7.6	1.2	3.1	11500
nach Abstellung	13.5	727.0	- 3.0	0.0	1.2	0.0	0

## Versuch Nr. 18.

 $J_p = 3.65$  Ampere,  $E_p = 45$  Volt,  $E_s = 12.500$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	11.9	730.8	0.0	0.0	0.0	3.65	12500
2	12.1		4.0	4.5	10.5		
5	12.5		7.0		15.2		
8	12.8		10.0		19.7		
13	13.0		13.0		23.9	3.8	12600
23	12.8		18.0		29.5		13000
30	12.6		22.5	4.5	34.2	3.85	
34	—	730.8	—		36.0	3.85	13100
34.5	12.6		20.0		31.2		
39	12.8		- 1.5		5.9	3.5	13200
45	13.1		- 9.5	8.3	1.6		
50	13.1		-10.0		1.0	3.5	13100
nach Abstellung	12.9	730.8	- 1.5	0.0	1.0	0.0	0

Die Ergebnisse in Siemensrohr I gewinnen somit durch die Versuche im zweiten Entladungsgefäß eine wertvolle Stütze. Auch hier zeigt sich die Analogie der Zeit-Druckkurven selbst bei ganz veränderten Stromverhältnissen (Fig. 5 und 6, Taf. I), ferner die starke Zunahme der Geschwindigkeit mit wachsender sekundärer Energie und wieder ergibt Wechselstrom erst bei viel höherer Spannung dieselbe Wirkung, da man mit 11.000 Volt in derselben Zeit das gleiche Druckminimum erreicht wie mit unterbrochenem Gleichstrom von ungefähr 6000 Volt (Nr. 17 und 12, 18 und 16). Ferner bestätigt der Vergleich der Versuche Nr. 13 und 16 die früher ausgesprochene Ansicht, daß innerhalb der untersuchten Grenzen die Zahl der Unterbrechungen des Gleichstroms von keiner großen Bedeutung ist.

Aber noch mehr: die erreichten Druckwerte stimmen sogar der Größe nach mit denen im Siemensrohr I überein. Was für das eine Entladungsgefäß gesagt wurde, kann daher verallgemeinert werden und der Einfluß des Gefäßmaterials, der stets beobachtet worden ist, zeigt sich bei gleicher Elektroden-*distanz*, die hier in beiden Fällen 4 *mm* beträgt, vor allem nur in der Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes. Siemensrohr II wirkte günstiger, da unter gleichen primären elektrischen Bedingungen dasselbe Ziel in kürzerer Zeit erreicht wurde.

Analog sind in beiden Gefäßen auch die Änderungen der elektrischen Größen. Bei unterbrochenem Gleichstrom steigt die Spannung im allgemeinen während der Ozonperiode und hat zur Zeit des Druckminimums ihr Maximum erreicht; sobald  $\text{NO}_2$  auftritt, sinkt die Spannung rasch und gelangt beim stationären Zustand stets zu einem Werte, der sogar unter dem Anfangsbetrag liegt. Es ist anzunehmen, daß dann das Gasgemenge eine bessere Leitfähigkeit als das reine Stickstoff-Sauerstoffgemisch zeigt. Der Größe nach sind diese Änderungen der elektrischen Größen verschieden, sind aber bei niedriger Spannung viel deutlicher; daher läßt sich der Verlauf an den Versuchen Nr. 9 und 15 am besten verfolgen. Bei Wechselstrom liegen die Verhältnisse anders; hier zeigt sich wieder bei der Stromstärke ein den Spannungsänderungen bei Gleichstrom ganz entsprechendes Verhalten; die Spannung



steigt in der Ozonperiode an, bleibt aber dann auch beim Auftreten von  $\text{NO}_2$  ziemlich konstant.

### Versuche in Siemensrohr III.

Gleichstrom, 2800 Unterbrechungen pro Minute.

#### Versuch Nr. 78.

(Belegflüssigkeit: Wasser.)

$J_p = 1.95$  Ampere,  $E_p = 23.0$  Volt.  $E_s = 6300$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	14.5	738.3	0.0	—	0.0	1.95	6300
2	14.7		11.5	0.5	17.3		
5	14.8		16.5		24.5	1.9	6200
10	14.7		22.5	0.5	32.8		
13.5	—	738.3	—		37.5	1.9	6200
14	14.5		23.5	0.5	34.8		
15	14.4		17.5		25.0		
17	14.3		9.0		12.8		
20	14.3		2.5		3.4	1.9	6600
23	14.3	738.5	0.0		0.6		
30	14.4	738.7	- 0.5	0.8	0.2		
35	14.4		- 0.5		0.2	1.9	6600
nach Abstellung	14.4	738.7	0.0	—	0.2		

#### Versuch Nr. 79.

(Belegflüssigkeit: einprozentige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .)

$J_p = 1.95$  Ampere,  $E_p = 22.5$  Volt,  $E_s = 6200$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	14.7	739.6	0.0	—	0.0	1.95	6200
2	14.8		12.0	0.5	17.5	1.95	6100
5	14.7		18.0		25.8		
8	14.6		22.0	0.5	31.4		
9	—	739.6	—		33.0	1.9	6050
10	14.6		15.0		21.6		
12	14.5		7.0		9.9		
16	14.4		- 0.5	2.0	0.7	1.9	6400
21	14.4		- 1.0		0.0		
nach Abstellung	14.2	739.6	1.0	—	0.0		



## Versuch Nr. 80.

$$J_p = 2.2 \text{ Ampere, } E_p = 33 \text{ Volt, } E_s = 9100 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.
0	15.0	738.4	0.0	—	0.0
1	15.2		9.0	3.0	16.9
2	15.3		13.0		22.6
3	—	738.4	—		<b>26.0</b>
	15.2		12.0	3.0	21.1
3.5	15.2		9.0		16.9
4.5	15.2		4.0		9.7
6	15.1		- 2.5		0.1
8	15.0		- 2.5	3.0	- 0.2
nach Abstellung	14.7	738.4	0.5	—	- 0.2

Gleichstrom, 1400 Unterbrechungen pro Minute.

## Versuch Nr. 81.

$$J_p = 1.7 \text{ Ampere, } E_p = 19 \text{ Volt, } E_s = 5200 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	15.7	739.8	0.0	—	0.0	1.7	5200
1	15.8		8.0	0.5	12.2		
3	15.6		13.0		18.7		
6	15.6		17.0		24.5	1.65	5000
10	15.5		22.0		31.0		
14	15.4		26.0		36.5		
16	15.4		27.0		38.6		
18	15.5		29.5	0.5	42.0	1.6	4800
19	—	739.8	—		<b>43.0</b>		
20	15.4		24.0		33.7	1.6	4900
21	15.5		18.5		26.1		5100
23	15.5		11.5		16.2		
27	15.5		3.5		5.7		
34	15.6		0.5		1.0		
37	15.6		0.0	0.6	0.5	1.6	5400
nach Abstellung	15.6	739.8	0.5	—	0.5	—	—

## Versuch Nr. 82.

 $J_p = 1.45$  Ampere,  $E_p = 14.5$  Volt,  $E_s = 4000$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	14.3	740.1	0.0	—	0.0	1.45	4000
2	14.4		9.5	0.0	13.7	1.45	
5	14.5		14.5		20.0		
10	14.6		18.5		26.9		
15	14.6		22.0		31.9	1.4	3850
25	14.2		28.5		39.9		
33	14.1		32.5		44.7	1.4	3700
38	14.2		34.5	0.0	48.2		
40	—	740.1	—		49.0		
41	14.2		30.5		42.7		
42	14.2		27.5		38.6		
45	14.2		16.5		23.2	1.4	4000
54	14.2		9.0		12.5		
61	14.2		5.0		7.0		
79	14.4	739.8	1.5	0.0	2.1		
88	14.4		1.0	—	1.3	1.4	4100
125	14.5	739.7	0.5		0.9	—	—

## Versuch Nr. 83.

 $J_p = 1.45$  Ampere,  $E_p = 14.0$  Volt,  $E_s = 3850$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	14.7	737.5	0.0	—	0.0	1.45	3850
20	14.6		24.5	0.0	34.5	1.4	3600
30	14.7		28.5		40.3		
40	14.5		32.5		45.3		
50	14.8		35.5		50.0	1.4	3450
55	14.6	737.5	37.5	0.0	52.6		



## Versuch Nr. 84.

 $J_p = 1.45$  Ampere,  $E_p = 14.0$  Volt,  $E_s = 3850$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	14.9	744.6	0.0	—	0.0	1.45	3850
2	14.8		9.0	0.0	12.5	1.45	3700
5	14.5		15.0		20.0		
10	14.6		18.5		25.2		
25	14.6		26.5		36.4	1.4	3600
45	14.8		33.5		46.5	1.4	3450
55	15.2	744.6	36.0	0.0	51.2	1.4	3450
(60)	—	—	—	—	53.5)		

## Wechselstrom (50 ~).

## Versuch Nr. 85.

 $J_p = 1.9$  Ampere,  $E_p = 30$  Volt,  $E_s = 8200$  Volt.

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	15.0	736.0	0.0	—	0.0	1.9	8200
1	15.1		9.0	0.5	13.6		
2	15.2		11.5		17.3		
5	15.1		17.5		25.5	1.9	7800
8	14.9		22.5		32.2		
12	14.8		26.5	0.5	37.7		7700
14	—	736.0	—		40.5		
15	15.0		14.5		21.2		7800
16.5	15.1		6.5		10.0		
18	15.2		3.5		6.4		8000
20	15.3		0.5	1.3	3.0		
24	15.4		— 1.0		1.3	1.9	8100
30	15.4		— 1.5	1.3	0.5		
35 nach Abstellung	15.4	736.0	— 0.5	—	0.5	—	—



## Versuch Nr. 86.

$$J_p = 2.55 \text{ Ampere, } E_p = 40.5 \text{ Volt, } E_s = 11100 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	$t^\circ$	$b$	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	$J_p$	$E_s$
0	15.3	736.6	0.5	—	0.0	2.55	11100
2	15.6		19.5	1.0	20.3	2.6	11000
5	15.6		20.5		30.2		
6.5	—	736.6	—		33.5		10800
7	15.7		7.5		12.3	2.6	10800
10	15.6		2.0	2.7	1.1		
30	15.6		2.5		0.5	2.6	11000
40 nach Abstellung	15.7	736.6	0.0	—	0.5	—	—

Die vorliegenden Versuche sind in Fig. 7 und 8 (Taf. I) graphisch dargestellt.

Der Verlauf der Zeit-Druckkurven erscheint dem im Siemensrohr I und II analog. Als Belegflüssigkeit diente ebenso wie bei den früheren Versuchen einprozentige Schwefelsäure; nur bei Versuch Nr. 78 wurde Wasserleitungswasser gewählt. Es zeigte sich bei dem unter den gleichen elektrischen Bedingungen durchgeführten Versuch Nr. 79 eine größere Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes. Die Versuche Nr. 82, 83, 84 wurden unter den gleichen elektrischen Bedingungen durchgeführt. Hierbei ergab sich von Versuch zu Versuch deutlich eine Verlangsamung des Reaktionsverlaufes in dem Maße, als das Siemensrohr Entladungen ausgesetzt wurde.

Gleichzeitig wurde beobachtet, daß die Spannungsänderungen, welche die Druckänderungen im Verlauf einer Entladung begleiten, im Rohre III gerade in entgegengesetzter Richtung verliefen wie in den Rohren I und II, obwohl das chemische Bild in qualitativer Richtung keine Änderung erfuhr.

Im folgenden sind die Versuchsergebnisse an den drei Siemensrohren zusammengestellt. Jene der Rohre I und II von gleicher Elektrodendistanz (4 mm) lassen sich in ein Schema einordnen. Alle Versuche sind nach der Dauer der Ozon-

periode geordnet, also nach der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes, die als ein Maß des sekundären Energieaufwandes erscheint.

Tabelle 2.

## Zusammenstellung der Versuche.

Elektrodenabstand 4 mm.

Versuch Nr.	Siemensrohr	$E_s$ in Volt	Dauer der Ozonperiode in Minuten	Druckminimum in Millimetern Hg
15	II	4100	266	39.0
9	I	6300	166	38.2
12	II	6200	81	37.0
11	I	6900	76	37.0
17	II	11000 <sup>1</sup>	73.5	37.5
13	II	6900	49.5	37.0
10	I	9300	39.5	36.5
16	II	6900	38.5	37.0
18	II	12500 <sup>1</sup>	34	36.0
14	II	9900	16	32.5

Tabelle 3.

Elektrodenabstand 1 mm (Siemensrohr III).

Versuch Nr.	$E_s$ in Volt	Dauer der Ozonperiode in Minuten	Druckminimum in Millimetern Hg
84	3850	(60)	(53.5)
83	3850	55	52.6
82	4000	40	49.0
81	5200	19	43.0
85	8200 <sup>1</sup>	14	40.5
78	6300	13.5	37.5
79	6200	9	33.0
86	11100 <sup>1</sup>	6.5	33.5
80	9100	3	26.0

<sup>1</sup> Versuche mit Wechselstrom. Die eingeklammerten Werte sind durch Extrapolation bestimmt.



Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß eine Abhängigkeit in der Größe des Druckminimums von den elektrischen Bedingungen besteht. Sie zeigt sich um so stärker, je rascher sich die Vorgänge abspielen. So ist sie in Siemensrohr III am deutlichsten ausgeprägt. Im Zusammenhange mit dem Umstande, daß der Entladungsverlauf im Rohre III auch unter gleichen Bedingungen eine starke zeitliche Beeinflussung erfährt, war dieses Rohr für die weiteren chemischen Messungen ungeeignet. Hingegen bleibt im Siemensrohr I und auch im Siemensrohr II bei gegebenen elektrischen Verhältnissen zwar nicht die Zeit, wohl aber der Druck soweit konstant, daß dieser mit ausreichender Sicherheit als Grundlage für die chemische Verfolgung der Vorgänge in den Gasen dienen konnte.

#### IV. Messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes in Luft.

##### 1. Stickoxyd- und Ozonbestimmungen.

Unter Zugrundelegung eines der vorangegangenen, unter möglichster Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln durchgeführten Versuche konnten für verschiedene Druckwerte die zugehörigen Konzentrationen an  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{O}_3$ , um die es sich während der Ozonperiode handelt, ferner an nitrosen Gasen allein im übrigen Verlaufe bestimmt werden; mit der Erreichung des stationären Endzustandes haben die Versuchsreihen ihr Ende erreicht.

Die Bestimmung der säurebildenden Stickstoffoxyde erfolgte nach der oben angegebenen Methode durch Absorption in Wasserstoffsuperoxydlösung, und zwar auch für  $\text{N}_2\text{O}_5$ , um bei einem etwaigen Zerfall desselben in  $\text{N}_2\text{O}_4$  keine Verluste befürchten zu müssen. Die durch Titration der Salpetersäure erhaltenen Werte wurden stets in Volumprozenten  $\text{NO}$ , bezogen auf das Anfangsstadium, angegeben, weil dadurch die Mengenverhältnisse der verschiedenen Stickstoffoxyde direkt miteinander vergleichbar sind. Leider durfte die Ozonbestimmung nicht gleichzeitig mit der Stickoxydbestimmung vorgenommen werden, und zwar auch bei Gegenwart eines so großen Ozonüberschusses, daß die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd,



das mit Ozon reagiert, als oxydierendes Absorptionsmittel hätte vermieden werden können. Der Grund liegt in dem hier vorliegenden Fall einer starken katalytischen Beschleunigung des Ozonzerfalles durch  $N_2O_5$ , die in der Folge nähere Erörterung finden wird. Daraus ergab sich, daß die Stickoxydbestimmung, die im langsamen Strome vorgenommen werden mußte, von der Ozonabsorption zu trennen war; denn für letztere war im Gegenteil möglichst rasche Durchführung erforderlich. Es mußten daher jeweils zwei Versuchsreihen erledigt werden.

Als grundlegende Entladungsversuche wählten wir Nr. 9 mit unterbrochenem Gleichstrom bei einer sekundären Spannung von 6300 Volt und Nr. 10 mit Gleichstrom von 9300 Volt, beide im Siemensrohr I. Die Ergebnisse aller dieser Versuche wurden in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Der Gang jedes einzelnen Versuches gestaltete sich derart, daß unter Zuhilfenahme des betreffenden Grundversuches die Entladung so lange fortgesetzt wurde, bis nach den Manometerablesungen und der Zeit ungefähr der gewünschte Druck als erreicht anzunehmen war. Die Temperatur des Gases bewegte sich gewöhnlich zwischen 12 und 14° C. Da auch das Öffnen des Manometerhahnes durch Einsaugen der Gase einen kleinen Einfluß zeigte, mußten auch in dieser Beziehung die Grundversuche vorbildlich sein. Der Druck wurde abgelesen, in der beschriebenen Weise korrigiert und auf das Entladungsvolumen reduziert. Dann begann sofort die Absorption.

Die Titration der  $HNO_3$  erfolgte mit  $\frac{n}{20}$  KOH (1  $cm^3$  entsprach 1·353  $cm^3$  NO; 0°, 760 mm);

die Titration der J-JK-Lösung mit  $\frac{n}{10}$   $Na_2S_2O_3$  (1  $cm^3$  entsprach 1·208  $cm^3$   $O_3$ ; 0°, 760 mm).

Tabelle 4 (Fig. 9, Taf. II).

## Stickoxydbestimmungen I.

## Grundversuch Nr. 9.

 $J_p = 1.95$  Ampere,  $E_p = 23$  Volt,  $E_s = 6300$  Volt, T. V. = 1.5 mm.

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstemperatur in Grad Celsius	Dauer der Entladung in Minuten	Kubikzentimeter KOH	Kubikzentimeter NO (0°, 760 mm)	Volumen des Gases im Anfangszustand (0°, 760 mm)	Volumprozent NO
a) Ozonperiode							
19	9.2	13.7	2	0.30	0.40	129.0	0.31
20	10.9	14.1	3	0.30	0.40	126.0	0.32
21	18.1	13.4	20	0.65	0.88	129.1	0.68
22	18.0	13.1	25	0.80	1.08	130.1	0.83
23	33.0	17.6	100	2.35	3.18	125.0	2.55
24	34.6	14.1	120	2.60	3.52	128.3	2.74
25	35.6	12.7	130	2.85	3.86	128.6	3.00
26	37.6	16.2	145	3.40	4.60	126.0	3.65
b) NO <sub>2</sub> -Periode							
27	34.9	13.8	175	3.70	5.02	128.5	3.90
28	16.4	16.8	190	2.35	3.18	125.3	2.54
9	1.1	10.6	285	0.20	0.27	129.3	0.21

Tabelle 5 (Fig. 9, Taf. II).

## Stickoxydbestimmungen II.

## Grundversuch Nr. 10.

 $J_p = 3.35$  Ampere,  $E_p = 34$  Volt,  $E_s = 9300$  Volt, T. V. = 6.0 mm.

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstemperatur in Grad Celsius	Dauer der Entladung in Minuten	Kubikzentimeter KHO	Kubikzentimeter NO (0°, 760 mm)	Volumen des Gases im Anfangszustand (0°, 760 mm)	Volumprozent NO
a) Ozonperiode							
29	17.6	14.9	10	0.80	1.08	127.3	0.85
30	25.9	19.0	—	1.65	2.23	124.0	1.80
31	28.6	12.3	25	1.85	2.50	126.6	1.98
32	30.9	11.3	29	2.60	3.52	130.0	2.71
33	34.0	14.6	30	2.95	4.00	127.0	3.15



Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstemperatur in Grad Celsius	Dauer der Entladung in Minuten	Kubikzentimeter KOH	Kubikzentimeter NO (0°, 760 mm)	Volumen des Gases im Anfangszustand (0°, 760 mm)	Volumprozent NO
b) NO <sub>2</sub> -Periode							
34	32·8	11·6	38	3·60	4·87	129·7	3·76
35	27·1	16·7	42	3·40	4·60	127·2	3·62
36	24·9	11·0	43	3·45	4·66	131·0	3·56
37	22·1	14·0	41	3·25	4·40	128·0	3·44
38	20·2	17·0	—	2·95	3·99	125·0	3·19
39	17·3	16·1	44	2·60	3·52	127·0	2·77
40	9·6	12·8	54	2·05	2·77	129·3	2·14
41	5·8	14·2	48	1·20	1·62	127·9	1·27
42	4·8	13·7	54	0·75	1·01	127·0	0·80
10	1·4	10·0	60	0·55	0·75	130·4	0·57
2	0·7	14·2	120	0·50	0·68	127·1	0·53
5	0·5	14·2	35	0·25	0·34	128·3	0·26

Die Werte der beiden Versuchsreihen in Tabelle 4 und 5 wurden in ein Diagramm eingetragen, auf dessen Abszisse der Minderdruck und auf dessen Ordinate Volumprozent NO aufgetragen sind (Taf. II, Fig. 9). Die Stickoxydwerte steigen erst langsam an, dann rascher und erreichen beim Druckminimum ein Maximum, das durch Interpolation gewonnen wurde. Absorptionsversuche in Jodkali zeigten, daß in diesem Augenblick nur Spuren Ozon vorhanden sind. Berechnet man nun die Kontraktion, welche durch die dem Stickoxydmaximum entsprechende Menge N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hervorgerufen wird, so kommt man zu einem Werte, der mit dem beobachteten Druckminimum nahezu übereinstimmt.

Um dieses wichtige Ergebnis zu stützen, wurden direkte Versuche unternommen, bei denen der Augenblick der beginnenden Drucksteigerung durch häufiges (Nr. 43) oder dauerndes (Nr. 44) Öffnen des Manometerhahnes gefaßt wurde. In diesem Falle traten zwar infolge von Diffusion Störungen auf, doch muß, wenn sich der obige Befund bewahrheitet, das Stickoxydmaximum als N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dem Druckminimum annähernd entsprechen. Nr. 43 wurde bei niedrigem Stande der



Belegflüssigkeiten, Nr. 44 bei voller Höhe derselben durchgeführt.

Weiters sind im folgenden noch zwei unter geänderten elektrischen Bedingungen ausgeführte Bestimmungen (Nr. 45 und 46) mitgeteilt, die das allgemeine Bild ergänzen.

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstemperatur in Grad Celsius	Dauer der Entladung in Minuten	Kubikzentimeter KOH	Kubikzentimeter NO	Volumen des Gases (0°, 760)	Volumprozent NO
Die Entladung erfolgte zunächst während 25 Minuten nach Grundversuch Nr. 10 ( $E_s = 9300$ Volt), dann mit $J_p = 1.35$ Ampere, $E_s = 4100$ Volt							
43	35.6	14.4	84	3.60	4.87	126.5	3.85
30 Minuten nach Grundversuch Nr. 10, dann mit $E_s = 4600$ Volt							
44	40.2	10.9	95	4.00	5.41	130.3	4.15
<b>Versuch mit Gleichstrom höherer Spannung:</b> $J_p = 4.1$ Ampere, $E_p = 38$ Volt, $E_s = 10.500$ Volt (Druckminimum 34 mm, NO <sub>2</sub> -Periode)							
45	31.0	15.7	27	3.25	4.40	126.4	3.48
<b>Versuch mit Wechselstrom:</b> $J_p = 3.5$ Ampere, $E_p = 48$ Volt, $E_s = 13.000$ Volt (Ozonperiode)							
46	35.4	16.5	52	2.80	3.79	127.5	2.97

Die dem jeweils gefundenen Druckminimum entsprechende Kontraktion ist in der folgenden Zusammenstellung auf N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> umgerechnet und in Volumprozenten NO ausgedrückt:

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Druck- minimum in Millimetern Hg	Volumprozent NO	
		gefunden	berechnet
43	35·6	3·85	3·75
44	40·2	4·15	4·23
Tabelle 4	38·2	4·00	4·02
Tabelle 5	36·5	3·85	3·84

Nach den analytischen Versuchen (vgl. p. 932) ist zu erwarten, daß die analytisch gefundenen Werte etwas zu hoch sind. Daraus und aus weiter unten angeführten Versuchen ergibt sich, daß die wahren Werte für  $N_2O_5$  im Druckminimum etwas unterhalb der berechneten liegen. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Differenz von  $Y$  herrührt, da Warburg die Beobachtung mitteilt, daß  $Y$  gleichzeitig mit Ozon verschwunden ist.<sup>1</sup> Es bliebe somit die Möglichkeit, daß dieser kleine Bruchteil der Kontraktion keinem säurebildenden Stickstoffoxyd zukommt, sondern entweder von einer geringen, in den Kapillaren zurückgebliebenen Menge Ozon oder von Stickoxydul herrührt.

Zuerst mögen aber in den Tabellen 7 und 8 die Ergebnisse der Ozonbestimmungen wiedergegeben werden (siehe p. 972).

Auch die Ozonwerte der Tabellen 7 und 8 wurden in ein Konzentration-Druckdiagramm (Fig. 10, Taf. II) eingetragen; man erkennt, daß der zuerst stetige Verlauf unregelmäßig wird. Die Möglichkeit eines größeren Fehlers der analytischen Methode, vielleicht infolge der Einschaltung einer Permanganatvorlage, war unwahrscheinlich. Gleichwohl wurden mehrere Parallelversuche unter genau gleichen Bedingungen, jedoch mit direkter Einleitung in die JK-Lösung vorgenommen; die Differenzen betrugen aber nie mehr als 1% des Resultates, wobei noch betont werden muß, daß eine Nachbläuung nicht

<sup>1</sup> Einer neueren Untersuchung von Makowetzky (Z. f. Elektrochemie, 17, 217 [1911]) zufolge dürften auch bei der Glimmbogenentladung keine merklichen Mengen eines höheren Stickstoffoxydes entstehen.



Tabelle 7 (Fig. 10, Taf. II).

## Ozonbestimmungen I.

## Grundversuch Nr. 9.

 $J_p = 1.95$  Ampere,  $E_p = 23$  Volt,  $E_s = 6300$  Volt, T. V. = 1.5 mm.

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstempe- ratur in Gra- den Celsius	Dauer der Ent- ladung in Minuten	Kubikzenti- meter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Kubikzenti- meter $\text{O}_3$ (0°, 760)	Volumen des Gases (0°, 760)	Volumprozent $\text{O}_3$
47	4.3	12.0	1	1.10	1.33	128.0	1.04
48	6.9	10.1	2	1.75	2.12	127.8	1.64
49	9.8	13.2	4	2.30	2.78	128.5	2.16
50	12.8	12.9	10	2.45	2.96	128.8	2.30
51	16.6	12.8	22	2.65	3.21	126.7	2.53
52	34.3	13.0	120	1.40	1.69	126.3	1.34
9	38.2	10.6	166	0.00	0.00	—	0.00

Tabelle 8 (Fig. 10, Taf. II).

## Ozonbestimmungen II.

## Grundversuch Nr. 10.

 $J_p = 3.35$  Ampere,  $E_p = 34$  Volt,  $E_s = 9300$  Volt, T. V. = 6.0 mm.

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstempe- ratur in Gra- den Celsius	Dauer der Ent- ladung in Minuten	Kubikzenti- meter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Kubikzenti- meter $\text{O}_3$ (0°, 760)	Volumen des Gases (0°, 760)	Volumprozent $\text{O}_3$
53	17.7	11.8	7	2.30	2.78	128.4	2.17
54	25.4	12.4	17	2.20	2.66	129.4	2.05
55	27.6	10.9	20	1.90	2.29	130.1	1.76
56	33.1	10.8	30	1.55	1.87	129.4	1.45
57	33.7	13.9	32	1.45	1.75	128.0	1.37
10	36.5	10.0	39.5	0.00	0.00	—	0.00



eintrat; dies ist ein scharfer Nachweis dafür, daß keine niederen Stickstoffoxyde vorhanden waren.<sup>1</sup> Hier lag also die Ursache der Differenzen nicht.

Wie die vorausgegangenen Bestimmungen der Stickoxydkonzentrationen beim Druckminimum gelehrt hatten, entspricht hier der Minderdruck nahezu reinem  $N_2O_5$ . Es lag daher die Vermutung nahe, daß während der ganzen Ozonperiode der eine Teil der Kontraktion dem Stickstoffoxyd als  $N_2O_5$  und der Rest dem Ozon zukommt. Tatsächlich ergibt im Anfang die Summe der zugehörigen Konzentrationen einen Wert, der mit dem reduzierten Druck nahezu übereinstimmt; hingegen ist dies im späteren Verlaufe nicht mehr der Fall, indem die berechnete Drucksumme hinter dem abgelesenen Druckwerte zurückbleibt.

Eine Erklärung dieser Divergenz fand sich in der Tatsache des Ozonzerfalls, der durch  $N_2O_5$  katalytisch beschleunigt wird.

## 2. Die Katalyse des Ozonzerfalls durch $N_2O_5$ .

Nach den Ergebnissen Warburg's,<sup>2</sup> die von Clement<sup>3</sup> bestätigt wurden, zerfällt Ozon bei Zimmertemperatur erst in 100 Stunden um ungefähr 0·5%; eine Veränderung der Konzentration ist daher in wenigen Stunden nicht merkbar. Die Frage, ob der Ozonzerfall durch andere Gase beeinflusst wird, behandeln Chapman und Jones<sup>4</sup> in einer neueren Arbeit und finden, daß die Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoff auf den spontanen Zerfall des Ozons keinen merklichen Einfluß übt. Hingegen bestätigen sie die mehrfach beobachtete Erscheinung, daß Chlor den Zerfall des Ozons sehr stark beschleunigt, und weisen auch auf den gleichen Einfluß von  $NO_2$  hin, den bereits Andrews betont. Daß  $NO_2$  ( $N_2O_4$ ) eine Zerstörung von Ozon hervorrufen muß, darüber kann nach den Arbeiten von Helbig<sup>5</sup> sowie von Foerster und Koch<sup>6</sup> kein

<sup>1</sup> Artmann und Skrabal, Z. f. analyt. Ch., 46, 5 (1907).

<sup>2</sup> Warburg, Ann. d. Phys. (4), 9, 1286 (1902).

<sup>3</sup> Clement, Ann. d. Phys. (4), 14, 334 (1904).

<sup>4</sup> Chapman und Jones, Journ. Chem. Soc., 97, 2463 (1910).

<sup>5</sup> Helbig, l. c.

<sup>6</sup> Foerster und Koch, l. c.

Zweifel mehr sein, da  $\text{NO}_2$  von Ozon spontan zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  oxydiert wird.

Nun haben Warburg und Leithäuser<sup>1</sup> bei ihren spektroskopischen Untersuchungen des Y die Beobachtung gemacht, daß nach Verlauf einiger Stunden ein Gemenge von Ozon,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und Y sich braun färbt. Sie geben hierfür die Erläuterung, daß  $\text{N}_2\text{O}_5$  als unstabiler Körper unter Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  zerfällt, welches letzteres von Ozon wieder oxydiert wird, was schließlich zu einem vollständigen Verbrauche des Ozons und zum Auftreten von Untersalpetersäure führen muß. Die Geschwindigkeit des Zerfalls wächst mit der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentration; doch fehlen nähere Angaben.

Die im vorangehenden Abschnitt angeführten Ozonbestimmungen waren meist im ersten Teile der Ozonperiode vorgenommen worden, wobei wir die, wie sich nun herausstellt, falsche Annahme machten, daß die geringen  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mengen auf den Zerfall des Ozons innerhalb der  $1\frac{1}{2}$  Stunden währenden Absorptionsperiode keinen Einfluß haben werde. Die Unstetigkeiten in der Ozonkurve führten nun dazu, dieser Frage näherzutreten.

Zu diesem Zwecke führten wir die Entladung bis zu einem bestimmten Punkte der Ozonperiode durch, ließen das Gasgemenge stehen und beobachteten nach gewissen Zeiträumen den Druck. Tatsächlich trat bei größerem  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Gehalte schon nach kurzer Zeit eine deutliche Drucksteigerung auf, welche je nach den Umständen verschieden lang währte, dann aber plötzlich zum Stillstande kam und einem bedeutend langsameren, in kurzer Zeit unmerklichen Anstieg des Druckes Platz machte, wobei nach vielen Stunden die Braunfärbung des Gases eintrat. Vom Zeitpunkte des Stillstandes an war Ozon nicht mehr nachweisbar und eine neuerliche Entladung führte zu einer Druckzunahme unter Braunfärbung des Gases; wir befinden uns also jenseits des Druckminimums. Wurde aber mit der Entladung eingesetzt, bevor der Druckanstieg zu Ende war, so trat wieder Druckabnahme ein; wir befinden uns

<sup>1</sup> Warburg und Leithäuser, Ann. d. Phys. (4), 23, 209 (1907).



jetzt noch in der Ozonperiode, welche aber früher ihr Ende erreichte als ohne Unterbrechung des Versuches.

Aus diesem Grunde wurden zwei Versuche (Nr. 56 und 57) bei erhöhter Absorptionsgeschwindigkeit und ohne Permanganatvorlage ausgeführt und tatsächlich ergaben sich Werte, die oberhalb der aus den bisherigen Ergebnissen interpolierten Kurve lagen.

Zu dieser Zeit wurde die Siemensröhre I, wie bereits erwähnt, während einer Entladung durchgeschlagen, so daß die weiteren Untersuchungen im Gefäß II vorgenommen werden mußten.

Nachdem die weiter unten angeführten Versuche (Nr. 58 und 59, p. 983) bestätigt hatten, daß die Vorgänge in der Röhre II auch in chemischer Hinsicht analog seien, wurde in dieser der Zerfall des Ozons studiert. Bei Versuch Nr. 60 wurde bis zum Minderdruck von  $23.9 \text{ mm Hg}$ , bei Versuch Nr. 61 bis zu  $33.9 \text{ mm}$  entladen und dann stehen gelassen. In beiden Fällen trat eine Druckzunahme ein, die der Zeit proportional war. Im ersten Falle machte die Zunahme nach 365 Minuten bei  $14.4 \text{ mm Hg}$ , im zweiten Falle nach 175 Minuten bei  $29.3 \text{ mm}$  halt. Bei Nr. 61 war nach 23 Stunden eine weitere Steigerung um  $2 \text{ mm}$  eingetreten und das Gas war schwach braun gefärbt. Diese  $2 \text{ mm Hg}$  entsprachen somit einem teilweisen Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; denn daß beim Stillstand der Drucksteigerung kein Ozon, wohl aber reines  $\text{N}_2\text{O}_5$  in beiden Fällen vorhanden war, zeigten die analytischen Untersuchungen (Tabelle 10).

Die Steigerung des Druckes entsprach somit dem Zerfalle des Ozons.

Weitere Versuche über den Ozonzerfall bei höheren Ozonkonzentrationen sind in Tabelle 9 und in Fig. 11 (p. 976) graphisch dargestellt. In dem Diagramm ist als Ordinate die dem vorhandenen Ozon entsprechende Kontraktion in Millimetern Hg Minderdruck und als Abszisse die Zeit in Minuten aufgetragen. Die den einzelnen Kurven beigefügten Zahlen bedeuten die zugehörige  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Menge in Volumprozenten.

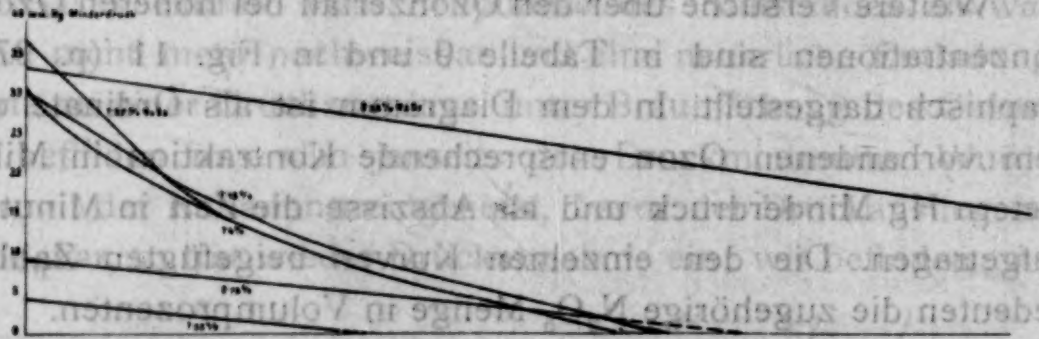
Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß bei nicht zu hohen Ozonkonzentrationen die Zerfallsgeschwindig-



keit konstant bleibt. Bei höheren Konzentrationen ist die Zerfallsgeschwindigkeit anfangs größer. Unter gleichen Bedingungen wächst sie mit der Konzentration an  $N_2O_5$ .

Tabelle 9 (Fig. 11).

Versuch Nr.	Volum-prozent $N_2O_5$	Volum-prozent Ozon in der Ausgangsmischung	Mitteltemperatur in Graden Celsius	Ozonzerfall in den ersten 60 Minuten in Volum-prozenten $O_3$	Dauer des Gesamtzerfalls in Minuten
91	0.05	7.18	14	0.0	—
74	0.35	8.8	15.5	0.6	—
94	1.15	8.0	16	2.4	325
95	1.4	8.2	15	3.0	300
72	1.57	9.7	16.5	3.7	—
60	0.75	2.5	13	0.4	(365)
61	1.55	1.2	11.5	0.4	175
64	5.3	1.26	14	1.26	60

Fig. 11.  $N_2O_5$ -Katalyse des Ozonzerfalles.

Der Zerfall des Ozons bei Gegenwart von  $N_2O_5$  erscheint somit bei nicht zu großen Ozonkonzentrationen von der Ozonkonzentration unabhängig.

Dies läßt sich wohl auf Grund der erwähnten Ansicht von Warburg und Leithäuser in der folgenden Weise erklären:

$N_2O_5$  zerfällt in  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  und Sauerstoff und ersteres wird von Ozon wieder zu  $N_2O_5$  oxydiert, und zwar mit außerordentlich großer Geschwindigkeit. Darauf wiesen schon Foerster und Koch hin und dieser Befund wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß  $NO_2$  bei Zutritt von Ozon sofort entfärbt wird.

Danach würde eine Zwischenreaktionskatalyse vorliegen, bei der die eine Teilreaktion, die  $N_2O_5$ -Bildung, sehr rasch verläuft, während vor allem der Zerfall des  $N_2O_5$  die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion vorstellen würde. Da die  $N_2O_5$ -Konzentration in jedem einzelnen Falle konstant bleibt, muß innerhalb gewisser Grenzen der Zerfall des Ozons sich als Reaktion nullter Ordnung darstellen.<sup>1</sup>

### 3. Der Reaktionsmechanismus der $N_2O_5$ -Bildung.

Aus den Tabellen 4 und 5 sowie 7 und 8 ergeben sich die Minderdruck-Zeitkurven. Mit Hilfe der entsprechenden Grundversuche Nr. 9 und 10 lassen sich nun auch die gewünschten Konzentration-Zeitdiagramme graphisch darstellen (Fig. 12 und 13, Taf. II, zeigt die ganze Entwicklung).

Verfolgt man an den beiden so gewonnenen Diagrammen die  $NO$ -Kurve, so erkennt man, daß der ansteigende Ast, mit Ausnahme einer geringen Abweichung am Anfange sich der Geraden anschmiegt, welche, vom Nullpunkte des Koordinatensystems ausgehend, zum  $NO$ -Maximum führt. Die Abweichung zu Beginn ergibt sich der Richtung und Größe nach als

<sup>1</sup> Der Zerfall des  $N_2O_5$  und somit der des Ozons verläuft auch im Dunklen, während der von Weigert, Z. f. Elektroch., 14, 591 (1908), beobachtete Fall der Ozonzersetzung, wobei Chlor katalytisch wirkt und bezüglich des Ozonzerfalls ebenfalls zu einer Reaktion nullter Ordnung führt, der Zufuhr von Licht bedarf.



Versuchsfehler, der bei den so geringen Konzentrationen natürlich sehr zur Geltung kommt.

Der Verlauf der Stickoxydbildung stellt sich somit als eine Reaktion nullter Ordnung dar, die ein Ende erreicht, wenn das Ozon vollständig verbraucht ist.

Nun wurde auf Grund der richtigen NO-Werte und der zugehörigen Drucke die Ozonkonzentration berechnet unter der Voraussetzung, daß nur  $N_2O_5$  auftritt. Dabei ergab sich, daß am Anfange der Kurve (niedrige NO-Konzentration) die berechneten Ozonwerte mit den experimentell gefundenen (in Fig. 12 und 13 gestrichelt) vollkommen übereinstimmen, daß aber mit wachsender NO-Konzentration die letzteren immer mehr zurückbleiben, bis sich beim höchsten analytisch bestimmten Werte von  $2.53\%$  eine Differenz von beinahe  $0.5\%$   $O_3$  ergibt. Diese sowie die weiteren Unregelmäßigkeiten der Kurve erklärten sich nun unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen zwanglos aus den Daten, die über den Ozonzerfall bei Gegenwart von  $N_2O_5$  gewonnen wurden.

Die im vorigen Abschnitte besprochenen Versuche erbrachten außerdem einen direkten Beweis dafür, daß in jedem Punkte der Ozonperiode der Minderdruck — innerhalb der Versuchsfehler — sich als Summe aus der dem  $N_2O_5$  einerseits und dem  $O_3$  andererseits entsprechenden Kontraktion ergibt. Es erschien daher berechtigt, die weiteren Betrachtungen auf dieser Grundlage anzustellen.

Vor allem ergibt sich die Tatsache eines Ozonmaximums, das in den beiden gewählten Fällen ungefähr nach dem ersten Viertel der Ozonperiode erreicht wird. Dann erfolgt wieder eine Abnahme der Ozonkonzentration.

Über den Verlauf der sich hier abspielenden Vorgänge glauben wir, folgende Ansicht aussprechen zu können:

Zu Beginn der Entladung bilden sich gleichzeitig Ozon und NO, beide streben einem stationären Zustande zu, der für Ozon verhältnismäßig hoch, für NO aber sehr niedrig liegt, was sich in dem Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten ausdrückt. NO wird in Gegenwart von Ozon unmeßbar rasch zu  $N_2O_5$  oxydiert. Dadurch wird das Gleichgewicht für NO gestört, welches letzteres, da sämtliches im früheren Stadium



gebildetes NO entfernt ist, in der gleichen Menge nachgebildet werden muß. Daraus folgt:

Die in der Zeiteinheit auf elektrischem Wege gebildete Stickoxydmenge bleibt konstant, insolange Ozon vorhanden ist. Dies drückt sich in dem geradlinigen Verlauf der NO-Kurve aus.

Andrerseits zerfällt  $N_2O_5$  durch die Entladung. Das dabei entstehende niedrigere Stickstoffoxyd wird aber sofort wieder von Ozon zu  $N_2O_5$  oxydiert.

Der Verbrauch an Ozon ist somit ein doppelter; er ist bedingt 1. durch die konstantbleibende NO-Bildung und 2. durch den Zerfall der stets wachsenden  $N_2O_5$ -Menge. Er wird daher immer größer. Hierzu tritt noch die mit steigender Ozonkonzentration wachsende Desozonisierung durch die Entladung.<sup>1</sup>

Während zu Beginn der Entladung die Ozonbildung überwiegt, muß man daher im weiteren Verlaufe zu einem Punkt gelangen, in dem die in der Zeiteinheit nachgebildete und die verbrauchte Ozonmenge einander gleich sind. Da aber die  $N_2O_5$ -Konzentration steigt, wächst der Ozonverbrauch noch weiter; es wird somit ein Ozonmaximum überschritten. Wenn auch nunmehr die desozonisierende Wirkung der Entladung wieder zurücktritt, wird in einem gegebenen Zeitpunkte dennoch die gesamte Ozonmenge durch das zerfallende  $N_2O_5$  verbraucht sein. Das nachgebildete Ozon reicht aber lange nicht mehr hin, um den Verbrauch zu decken. Jetzt tritt die der Umsetzung von  $N_2O_5$  in  $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  entsprechende starke Drucksteigerung unter Braunfärbung des Gases auf. Gleichzeitig wird das  $NO_2$  durch die Entladung zersetzt.

In der Ozonperiode verknüpfen sich somit die drei elektrischen Wirkungen der Ozonisierung, der Stickoxydbildung und der  $N_2O_5$ -Zersetzung mit der chemischen Bildung von  $N_2O_5$ . Diese chemische Reaktion erzwingt die elektrische Nachbildung von Stickoxyd. Wir glauben daher, von einer »elektrisch-chemischen Koppelung« sprechen zu dürfen.

<sup>1</sup> Warburg, Ann. d. Phys. (4) 9, 781 (1902).

Die Stickoxydnachbildung hängt somit von der Gegenwart des Ozons ab und das erreichbare Maximum von den relativen Bildungsgeschwindigkeiten des Stickoxyds und des Ozons. Ist die Bildungsmöglichkeit des letzteren relativ größer, so steigt das Stickoxydmaximum; dies ist z. B. bei sinkender Spannung der Fall:

	O <sub>3</sub> -Maximum	NO-Maximum	
Versuch Nr. 9	3·35%	4·00%	$E_s = 6300$ Volt,
Versuch Nr. 10	2·75%	3·85%	$E_s = 9300$ Volt.

Um die Stickstoffoxydation weiter zu steigern, gibt es zwei Wege: Der erste besteht in einer Vermehrung der Ozonkonzentration; er wurde im folgenden beispielsweise durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration der Ausgangsmischung realisiert; der andere behebt durch Entfernung des  $N_2O_5$  aus der Reaktionssphäre den Anlaß zum Ozonverbrauch. Ihn hatten z. B. bereits Andrews und Tait<sup>1</sup> unbewußt betreten, indem die Schwefelsäure ihres Manometers diese Wirkung übte.

Wir gehen nunmehr zur Besprechung der  $NO_2$ -Periode über. Sobald das  $N_2O_5$  zerfallen ist (siehe Kurve), liegen die säurebildenden Stickstoffoxyde der Hauptmenge nach als Untersalpetersäure vor. Die Abweichungen vom stetigen Verlaufe, die sich hier ergeben, erklären sich wohl aus der starken Temperaturempfindlichkeit des Dissoziationsgleichgewichtes  $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  bei diesen niedrigen Partialdrucken. Die aus den Druckablesungen berechneten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den gefundenen.

Die Endkonzentration ergibt sich in beiden Versuchsreihen gleich zu ungefähr 0·25% NO. Die bei rasch durchgeführten Versuchen auftretenden höheren Endwerte (0·5 und 0·6% NO) haben darin ihren Grund, daß die bei dem plötzlichen Druckanstieg in die Kapillaren gedrängten Gasbestandteile der Wirkung der Entladung entzogen bleiben. Denn bei Versuch Nr. 5 (vgl. Tabelle 5) wurde nach Erreichung eines stationären

<sup>1</sup> L. c.



Zustandes die Entladung abgebrochen und zur Erzielung einer Diffusion nach dreistündiger Unterbrechung 15 Minuten weiter entladen; hierbei stellte sich im Gegensatz zu Versuch Nr. 10 und Nr. 2 der niedrigere Wert stationär ein. Aus den Ergebnissen von Shenstone und Evans errechnet sich ungefähr derselbe Wert.

Die Endkonzentration entspricht unserer Ansicht nach nicht ausschließlich einem elektrischen NO-Gleichgewicht für die betreffenden Versuchsbedingungen.<sup>1</sup> Vielmehr glauben wir, daß auch im Endzustand, ebenso wie während der ganzen Dauer der Entladung eine Ozonbildung statthat; ist genügend  $\text{NO}_2$  vorhanden, so wird das gebildete Ozon sofort zur Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  verbraucht; da andererseits das gebildete  $\text{N}_2\text{O}_5$  durch die Entladung wieder zerfällt, wird auch neuerdings gebildetes Ozon nicht bestehen; daher kann ein Anstieg der Ozonkonzentration nicht stattfinden. Für das im Überschuß vorhandene  $\text{NO}_2$  stellt sich das den Versuchsbedingungen entsprechende elektrische Gleichgewicht ein. Man gelangt somit zu einem stationären Zustand, welcher durch  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  chemisch charakterisiert wird.

Das NO-Gleichgewicht selbst läßt sich demgemäß innerhalb der Temperaturgebiete, in denen Ozonisierung eintritt, weder von der Seite des NO erreichen, noch auch vom Stickstoff-Sauerstoffgemenge aus, da man in diesem Falle über die Ozonperiode ebenfalls zu NO- respektive ( $\text{NO}_2$ )-Werten gelangt, die oberhalb des NO-Gleichgewichtes liegen.

Das bekannte Vergiftungsphänomen — wonach bereits geringe Mengen von  $\text{NO}_2$  die Ozonisierung in Luft hindern — ordnet sich dieser Auffassung unter. Es ist klar, daß die Minimalkonzentration an  $\text{NO}_2$ , die zur »Vergiftung« nötig ist, um so größer sein muß, je größer die Ozonbildungsgeschwindigkeit ist. Daß ein relativ geringerer  $\text{NO}_2$ -Gehalt nicht aus-

<sup>1</sup> Wenn wir von einem »elektrischen Stickoxydgleichgewicht« sprechen, so stellen wir uns dieses als einen durch die NO bildende und die NO zerstörende Wirkung der Entladung bestimmten stationären Zustand vor, etwa analog dem stationären Zustand für Ozon in reinem Sauerstoff. Für die weiteren Betrachtungen erscheint es vorläufig ohne Belang, in welcher Weise die primäre Bildung von NO erfolgt.



reicht, eine Vergiftung herbeizuführen, lehrte der folgende Versuch Nr. 96: Es wurde Luft von 370 mm Hg Druck bis zur Erreichung des stationären Zustandes entladen und nunmehr Luft bis zu 730 mm Hg eingelassen, so daß in dem jetzt vorhandenen Gasgemenge  $\text{NO}_2$  in geringerer Konzentration vorlag, als dem zugehörigen stationären Zustand entspricht. Tatsächlich trat bei neuerlicher Einsetzung der Entladung Ozonisierung und entsprechende  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Nachbildung ein. Ozon- und Stickoxydmaximum ( $3.2\%$  NO gegen  $3.6\%$  NO) lagen naturgemäß hierbei niedriger als für reine Luft unter den gleichen elektrischen Bedingungen.

Warburg und Leithäuser<sup>1</sup> fanden bei der Entladung in strömenden Gasen auch noch Stickoxydul neben Ozon, und zwar in einer Konzentration, welche jene des  $\text{N}_2\text{O}_5$  sogar überstieg. Dies scheint mit unseren Ergebnissen im Widerspruch zu stehen. Bedenkt man aber, daß die höchste bei diesen mit großer Strömungsgeschwindigkeit durchgeführten Versuchen in Betracht kommende  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Menge, auf NO umgerechnet, 0.1 Volumprozent betrug, daß andererseits Stickoxydul nur ein Fünftel der Kontraktion von  $\text{N}_2\text{O}_5$  hervorruft, so läßt sich selbst eine größere Stickoxydulmenge, als Warburg und Leithäuser sie angeben, noch ganz gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit in Einklang bringen. Denn die p. 971 und 988 erwähnte Differenz im Drucke, die weder dem  $\text{N}_2\text{O}_5$  noch dem Ozon zukommt, läßt die Gegenwart von Stickoxydul selbst in noch höherer Konzentration, als sie Warburg und Leithäuser angeben, offen.

Daß die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Bildung bei fortgesetzter Entladung gegenüber der des Stickoxyduls so sehr in den Vordergrund tritt, hat nur ihren Grund in der sekundär eingreifenden chemischen Reaktion.

<sup>1</sup> Warburg und Leithäuser, Ann. d. Phys. (4), 28, 313 (1909).

## V. Bestätigung des Reaktionsverlaufes unter geänderten Versuchsbedingungen.

### 1. Versuche in anderen Siemensröhren mit Luft von Atmosphärendruck.

Nunmehr wurde auch durch chemische Messungen die Analogie im Reaktionsverlauf für Siemensrohr II (4 mm Elektrodendistanz) in Luft bestätigt.

In sämtlichen folgenden Tabellen sind neben den experimentell gefundenen Werten unter »berechnet« jene Konzentrationen angegeben, die sich aus der Lage des Druckminimums und dem geradlinigen Verlauf der ansteigenden Stickoxydkurve ergeben. Bei den Versuchen 60 und 61 sind, wie schon besprochen, die Werte des Ozons durch dessen Zerfall festgestellt. Diese, wie alle übrigen auf direktem Wege bestimmten Zahlen sind hervorgehoben.

Tabelle 10.

#### Siemensrohr II (Luft).

$J_p = 2.45$  Ampere,  $E_p = 25$  Volt,  $E_s = 6900$  Volt, T. V. = 4.5 mm.

Versuch Nr.	Dauer der Entladung in Minuten	Reduzierter Druck in Millimeter Hg	Volumprozent NO		Volumprozent O <sub>3</sub>	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
58	9	19.7	1.02	1.00	<b>2.63</b>	2.70
59	15	23.6	1.57	1.50	<b>2.31</b>	2.45
60	16	23.9	<b>1.50</b>	1.52	<b>2.50</b>	2.50
61	30	33.9	3.09	3.15	<b>1.21</b>	1.05
16	38.5	37.0	—	3.90	—	0.0

Die Versuche in Siemensrohr III jedoch zeigten, wie bereits p. 966 besprochen, ein Verhalten, das dieses Rohr zur Prüfung des chemischen Reaktionsverlaufes nicht geeignet erscheinen ließ. Jedenfalls konnte analytisch festgestellt werden (Versuch Nr. 83), daß zur Zeit des Druckminimums die Kontraktion nahezu ausschließlich durch  $N_2O_5$  bedingt ist. Hin-



gegen traten wohl im Einklange mit der beschriebenen Veränderlichkeit des Reaktionsverlaufes nach Zeit und auch nach Druck bei diesem Rohre Abweichungen vom geradlinigen Verlaufe der ansteigenden Stickoxydkurve ein, die zum Teil auch darin ihre Erklärung finden, daß bei dem bedeutend kleineren Reaktionsraume dieses Entladungsgefäßes der tote Raum bereits eine bedeutende Rolle spielt. Die Abweichungen liegen in dem Sinne, daß mit der Zeit der Entladung die Stickoxydbildung immer langsamer wird.

Tabelle 11.  
Siemensrohr III (Luft).

Versuch Nr.	$J_p$ in Ampere	$E_s$ in Volt	Dauer der Ozon- periode in Minuten	Minder- druck in Milli- meter Hg	Volumprozent NO		Volum- prozent Ozon gefunden
					berechnet	gefunden	
83	1.45	3850	55	52.6	5.53	5.42	0.0
92	1.45	3650	—	23.9	—	—	3.0
93	1.45	3650	—	28.0	—	—	2.8

Wie bereits erwähnt, zeigt der Verlauf der Zeitspannungskurve in diesem Rohr ein gerade entgegengesetztes Verhalten wie im Siemensrohr I und II.

## 2. Versuche in Luft von Minderdruck.

In diesen Versuchen, die in Fig. 14 graphisch dargestellt sind, sind zum Vergleiche mit den Versuchen bei Atmosphärendruck die korrigierten und reduzierten Druckwerte auf 760 mm bezogen. Auch hier wurde festgestellt, daß im Druckminimum nahezu ausschließlich  $N_2O_5$  vorliegt.

In der folgenden Zusammenstellung sind die unter den gleichen primären elektrischen Bedingungen durchgeführten Versuche vereinigt.



Tabelle 12 (Fig. 14).

Siemensrohr II.

Ver- such Nr.	Anfangs- druck in Milli- metern Hg	$J_p$	$E_s$	Dauer der Ozon- periode in Minuten	Druckminimum			
					Millimeter Minderdruck		Volumprozent NO	
						auf 760 mm um- gerechnet	be- rechnet	ge- funden
12	740	1.9	6200	81	33.6	37.0	3.9	
87	500	2.0	5800	24	17.0	25.9		
88	500	2.0	5600	30	17.0	25.9	2.7	2.46
90	380	2.0	5100	14.5	11.5	23.0	2.4	
15	740	1.4	4100	266	35.5	39.0	4.1	
89	500	1.45	3500	85	24.0	36.5	3.8	3.62

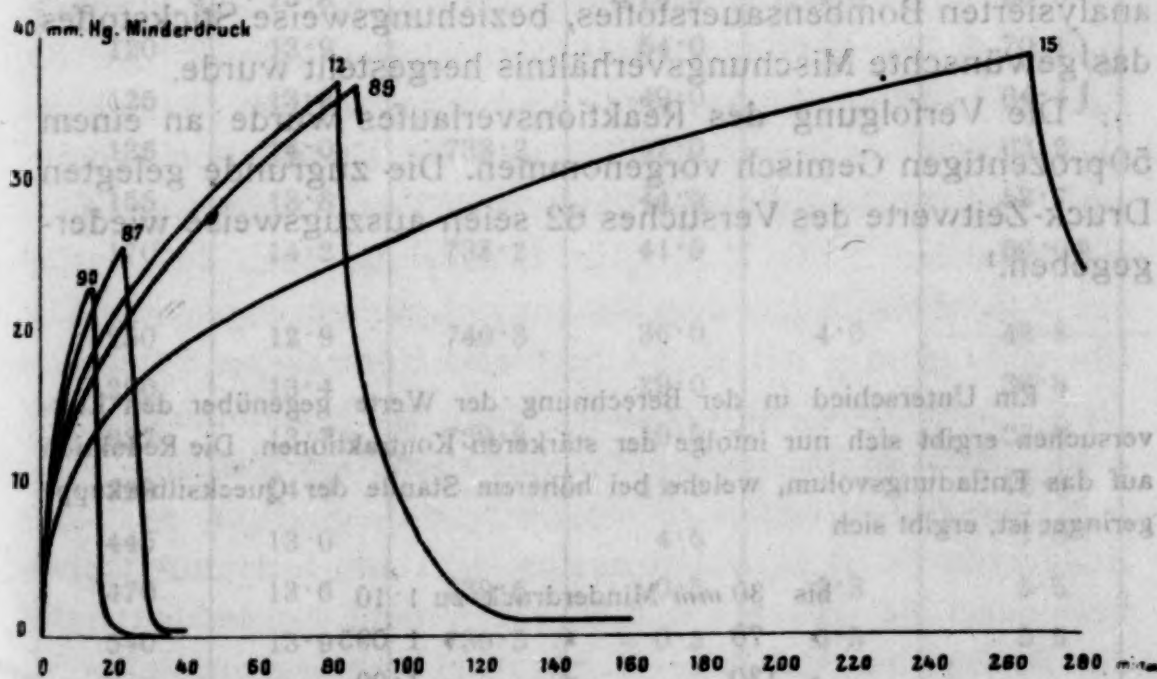


Fig. 14. Versuche bei Minderdruck.

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß erhöhte Energiezufuhr wieder zu einem niedrigeren Stickoxydmaximum führt.

Bei gleicher primärer Stromstärke (die Spannung sinkt mit dem Druck) liegt das Stickoxydmaximum um so niedriger, je geringer der Gasdruck ist. Die Ursache hierfür liegt im Sinne der eben ausgeführten Anschauungen in einer Verschiebung des Verhältnisses der Bildungsgeschwindigkeiten von Ozon und Stickoxyd.

### 3. Änderung im Stickstoff-Sauerstoffverhältnis.

Die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration der Ausgangsmischung mußte zu einer höheren Ozonkonzentration und somit aller Wahrscheinlichkeit nach auch zu einem höheren Stickoxydmaximum führen. Alle folgenden Versuche wurden unter Zugrundelegung desselben Grundversuches (Nr. 16) im Siemensrohr II vorgenommen.

Die Herstellung der Gasmischung geschah in der Weise, daß der zuerst mit Luft gefüllte Entladungsraum so weitgehend evakuiert wurde, daß durch Ansaugen des vorher analysierten Bombensauerstoffes, beziehungsweise Stickstoffes das gewünschte Mischungsverhältnis hergestellt wurde.

Die Verfolgung des Reaktionsverlaufes wurde an einem 50prozentigen Gemisch vorgenommen. Die zugrunde gelegten Druck-Zeitwerte des Versuches 62 seien auszugsweise wiedergegeben.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ein Unterschied in der Berechnung der Werte gegenüber den Luftversuchen ergibt sich nur infolge der stärkeren Kontraktionen. Die Reduktion auf das Entladungsvolum, welche bei höherem Stande der Quecksilberkuppe geringer ist, ergibt sich

bis 30 mm Minderdruck zu 1·10	
70	1·095
130	1·09
190	1·085



## Versuch Nr. 62.

## 50prozentiges Gemisch.

## Grundversuch Nr. 16.

 $J_p = 2.45$  Ampere,  $E_p = 25$  Volt,  $E_s = 6900$  Volt, T. V. = 4.0 mm.

Zeit in Minuten	$i^0$	$b$	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	Reduzierter Druck in Millimetern Hg
0	13.4	737.8	- 0.5	4.0	0.0
2	13.8		13.0		17.2
5	14.1		16.0		26.3
10	14.3		22.0		33.8
25	13.7		36.5		49.3
50	13.5		53.5		68.7
80	13.6	738.0	70.0		88.0
110	13.8		84.0		104.8
118	—	738.1	—		108.0
	13.8		76.5	4.0	95.8 <sup>1</sup>
120	13.9		54.0		70.1 <sup>2</sup>
125	13.9		49.0		64.4 <sup>2</sup>
135	14.0	738.2	47.0		63.2
155	13.8		44.5		58.7
170	14.2	738.2	41.5		56.0 <sup>3</sup>
250	12.9	740.3	36.0	4.0	43.8
290	13.4		29.0		36.8
337	13.7	739.8	19.5		27.0
393	14.0		11.5		18.3
445	13.0		4.5		7.0
470	13.6	739.6	0.5	5.3	5.5
540	13.9	739.5	- 0.5	5.3	5.5

<sup>1</sup> Beginn der Braunfärbung.  
<sup>2</sup> Starke Braunfärbung.  
<sup>3</sup> Unterbrechung.



Der Verlauf entspricht somit dem in Luft vollkommen (vgl. Fig. 15, p. 990).

Bemerkenswert ist der ausgeprägte Knickpunkt im absteigenden Ast, welcher den beendeten Zerfall des  $N_2O_5$  anzeigt. Dann fällt die Kurve innerhalb der Versuchsfehler geradlinig und erreicht bei zirka  $5 \cdot 5 \text{ mm}$  den stationären Zustand. Dieser geradlinige Verlauf erklärt sich dadurch, daß die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$  zugunsten des  $NO_2$  zu der durch die elektrische Zersetzung hervorgerufenen Drucksteigerung hinzu- und um so stärker hervortritt, je höher das Stickoxydmaximum liegt. Der langsame Abfall bei sehr hohem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung hat Hautefeuille und Chappuis,<sup>1</sup> die wohl mit geringerer Energiezufuhr arbeiteten, zu der irrigen Ansicht geführt, daß nach erfolgter Rotfärbung des Gases keine weitere Zersetzung mehr stattfindet. Werden die von diesen beiden Forschern unrichtig verwerteten analytischen Ergebnisse vom Gesichtspunkte dieser Arbeit neu berechnet, so ergibt sich gute Übereinstimmung mit unseren Resultaten.

Es handelte sich zunächst darum, das hohe erreichte Maximum als  $N_2O_5$  zu identifizieren. Der Versuch Nr. 63, Tab. 13 bestätigt die Annahme und zeigt zugleich deutlich die kleine Differenz zwischen dem aus der Kontraktion berechneten und dem analytisch gefundenen Werte. Das Dissoziationsgleichgewicht  $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  im Knickpunkt nach dem Zerfall des  $N_2O_5$  läßt sich aus dem Stickoxydmaximum berechnen. Die Übereinstimmung mit der beobachteten Kontraktion bietet eine weitere wertvolle Stütze dafür, daß im Druckminimum die Stickstoffoxyde im wesentlichen nur als  $N_2O_5$  vorliegen.

Immerhin drängt sich die Frage auf, ob  $N_2O_5$  so hoher Konzentration in der Gasphase möglich sei. Literaturangaben über den Dampfdruck von  $N_2O_5$  liegen nicht vor. Jedoch ergibt die Berechnung der von Berthelot<sup>2</sup> gegebenen Werte für den Siedepunkt und die Verdampfungswärme ( $Kp. = 45^\circ \text{ C.}$ ,

<sup>1</sup> Hautefeuille und Chappuis, Compt. rend., 94, 1111, 1306 (1882).

<sup>2</sup> Vgl. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III/3, 142.

$\lambda = -4840$  cal.) für  $15^\circ$  C. den Dampfdruck von  $342$  mm, für  $10^\circ$  C.  $293$  mm Hg.

Die übrigen Versuche zeigen außerdem unwiderleglich, daß die  $N_2O_5$ -Bildung in sauerstoffreicheren Mischungen in derselben Weise verläuft wie in Luft, wobei sie sich in 50prozentigem Gemisch ebenfalls als Reaktion nullter Ordnung darstellen läßt.

Die Abweichungen im Ozonwerte bei Versuch Nr. 67 waren auf Grund des starken Ozonzerfalles von vornherein zu erwarten.

Tabelle 13.

## 50 prozentiges Gemisch.

$J_p = 2.45$  Ampere,  $E_p = 25$  Volt,  $E_s = 6900$  Volt, T. V. =  $4.0$  mm.

Versuch Nr.	Dauer der Entladung in Minuten	Reduzierter Druck in Millimetern Hg	Volumprozent NO		Volumprozent O <sub>3</sub>	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
65	5	28.5	0.6	0.6	5.88	5.9
66	16	42.5	1.85	1.8	6.58	6.8
67	60	78.2	—	—	4.83	5.3
64	120	106.8	10.62	11.0	1.26	0.6
63	113	108.0	11.15	11.37	0.00	0.0

(In Versuch Nr. 64 entspricht den gefundenen Konzentrationen die Drucksumme  $105.8$  mm statt  $106.8$  mm.)

Diese Bestätigung des Reaktionsverlaufes erschien nicht nur als Stütze der Ergebnisse in Luft, sondern ermöglichte auch eine wesentliche Vereinfachung in der Verfolgung der übrigen Mischungen. Die entsprechenden Zeit-Druckkurven (Fig. 15), deren tabellarische Anführung der Kürze halber unterbleiben möge, sind mit den Versuchen in Luft Nr. 16 und in 50% Gemisch Nr. 62 in ein Diagramm eingezeichnet und bieten das vollständige Bild der Veränderungen mit wachsendem Sauerstoffgehalte der Ausgangsmischung in den Grenzen von zirka 5% bis 97% Sauerstoff. Man erkennt, daß die Kurven zuerst um so steiler ansteigen, je höher der



Sauerstoffgehalt ist, dann aber die vorangehenden Kurven nacheinander schneiden. Der Grund liegt darin, daß sich zu Beginn die höhere Ozonkonzentration geltend macht, während

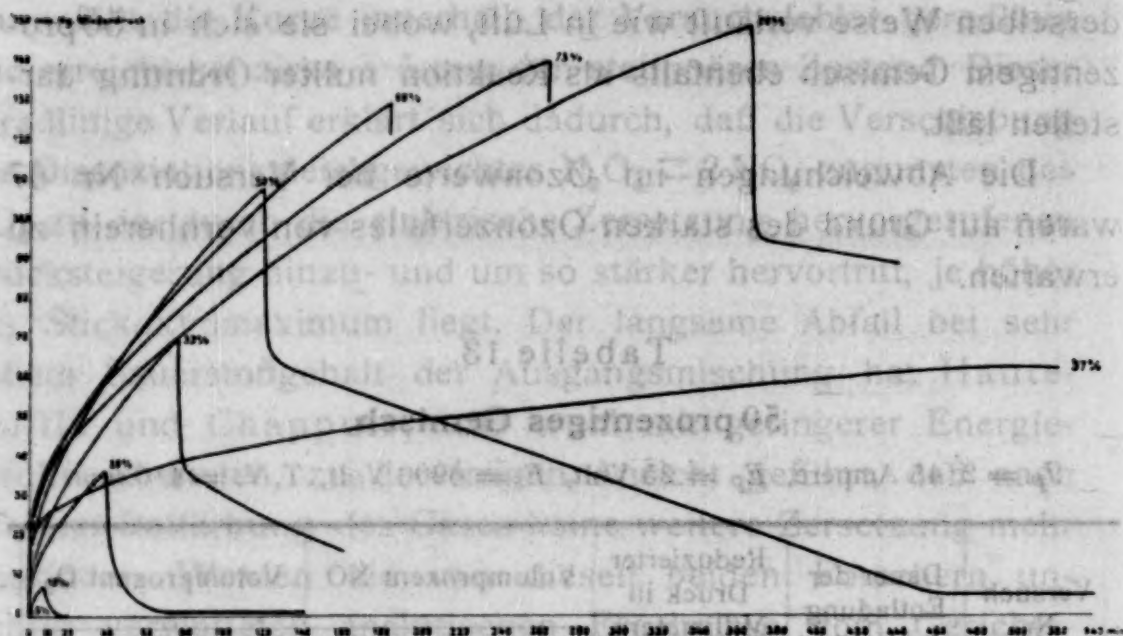


Fig. 15. Stickstoff-Sauerstoffgemische.

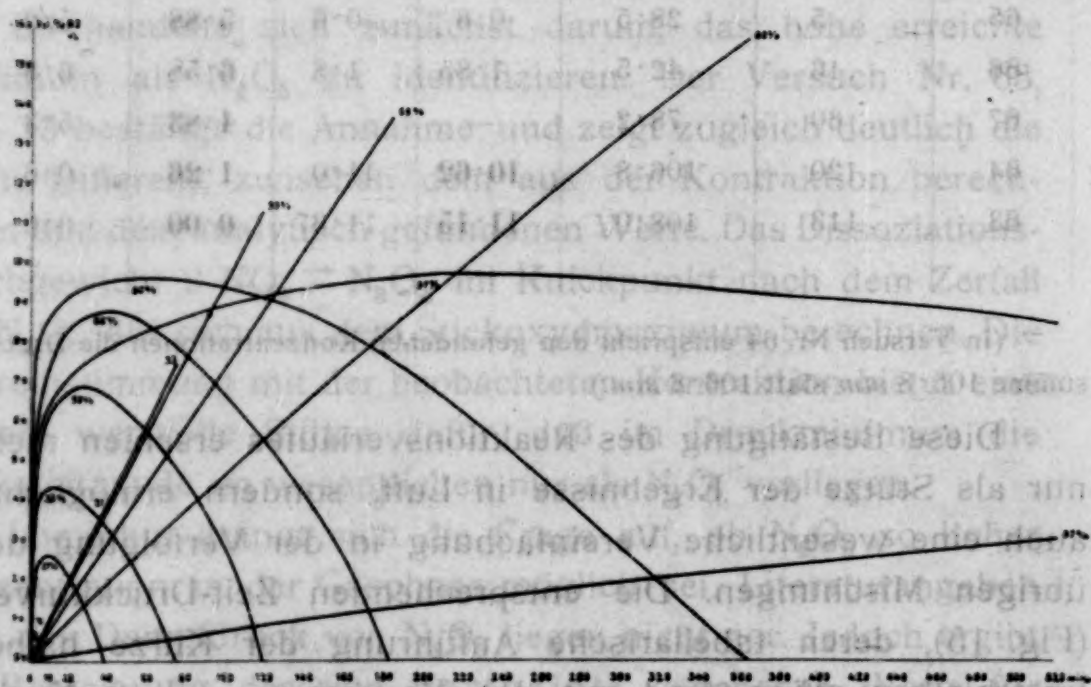


Fig. 16.

dann die mit sinkendem Stickstoffgehalt abnehmende Stickoxydbildungsgeschwindigkeit einen starken Einfluß ausübt. Aus dem letztgenannten Grunde ziehen sich der Zeit nach die Entladungen immer mehr in die Länge.



Ermittelt man, wie dies bei Luft geschehen ist, die den einzelnen Mischungen entsprechenden Konzentration-Zeitdiagramme (Fig. 16), so erkennt man die überraschende Tatsache, daß innerhalb des Bereiches von 10 bis 50% Sauerstoff die Stickoxydbildungsgeschwindigkeit nahezu die gleiche bleibt; dies steht mit dem geradlinigen Verlauf der Stickoxydkurve im Einklang. Erst bei niedrigerem Stickstoffgehalt sinkt die Geschwindigkeit. Da hier ein sehr hoher Anteil des Stickstoffes oxydiert wird, ist dann auch eine geringe Abweichung vom geradlinigen Verlaufe des Stickoxydanstieges zu erwarten. Die analytischen Bestimmungen bestätigen dies. Die Konzentration-Zeitdiagramme wurden im Bereiche von 5 bis 66% Sauerstoff aus der für Luft und 50% Gemisch analytisch bestätigten Annahme berechnet, wonach die Stickoxydkurve geradlinig verläuft und in jedem Zeitpunkte der Ozonperiode die Kontraktion der Summe der durch  $N_2O_5$  und durch Ozon bestimmten Druckwerte entspricht. Hierbei wurde einerseits der auf die Stickstoffoxyde entfallende Druckwert nur als  $N_2O_5$  berechnet und die kleine Abweichung vernachlässigt; andererseits wurde Ozon stets als  $O_3$  in Rechnung gezogen, da die Abweichungen zwischen den berechneten und analytisch bestimmten Werten sich der Größe nach durch den katalytisch beschleunigten Zerfall des Ozons erklären lassen (Versuche Nr. 72 und 73). In der folgenden Zusammenstellung sind die für 80% und 97% Gemisch ermittelten Werte gegeben.

Tabelle 14.

Versuch Nr.	Dauer der Entladung in Minuten	Reduzierter Druck in Millimetern Hg	Volumprozent NO	Volumprozent $O_3$
72 } 80%	65	67.1	3.14	9.7
73 }	65	67.7	3.14	8.5
74 } 97%	75	40.1	0.69	8.8
75 }	520	62.6	3.09	8.5

Die charakteristischen Werte für das Stickoxyd- und das Ozonmaximum sind im folgenden zusammengestellt.

Tabelle 15 (Fig. 17).

## Stickstoff-Sauerstoffgemische.

## Grundversuch Nr. 16.

 $J_p = 2.45$  Ampere,  $E_p = 25$  Volt,  $E_s = 6900$  Volt.

Versuch Nr.	Sauerstoff- gehalt in Prozenten der Ausgangs- mischung	Dauer der Ozon- periode in Minuten	Druck- minimum in Milli- metern Hg	NO- Maximum	O <sub>3</sub> - Maximum
				in Volumprozenten, bezogen auf das Anfangsgas	
76	5	1.5	1.6	0.17	0.2
77	10	8	8.5	0.9	0.8
16	20.8	38.5	37	3.9	2.7
68	33	74.5	71	7.5	4.4
62	50	118	108	11.37	6.9
69	66	181.5	130	13.7	8.9
70	75	262	140	14.75	(9.5) <sup>1</sup>
71	80	364	149	15.7	9.7
75	97	—	—	(6.0)	9.8

Werden diese Ergebnisse in einem Diagramm (Fig. 17) ausgedrückt, so folgt, daß für Stickoxyd bei einem Gehalte von zirka 91.5% Sauerstoff in der Ausgangsmischung das unter den angegebenen Bedingungen erreichbare Maximum von zirka 16.5 Volumprozenten NO, bezogen auf das Anfangsgas (21 Volumprocente NO, bezogen auf das Endgas) erzielt wird, da hier bereits der gesamte Stickstoff gebunden wäre.

Oberhalb dieser Grenzkonzentration erhält man einen stationären Zustand, der im wesentlichen durch N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Ozon bestimmt ist, weil nunmehr der gesamte Stickstoff oxydiert wird, bevor noch alles Ozon verbraucht ist; daraus würde sich ergeben, daß im stationären Zustand durchaus nicht das Maximum an Ozon vorhanden sein muß.

Versuche, die oberhalb dieser Grenzkonzentration durchgeführt wurden, zogen sich zeitlich außerordentlich in die

<sup>1</sup> Die eingeklammerten Werte sind graphisch aus Fig. 17 gewonnen.



Länge. So konnte z. B. (Versuch Nr. 75) bei 97prozentigem Sauerstoff nach 520 Minuten der stationäre Zustand noch nicht erreicht werden, doch waren hierbei bereits über 50% des vorhandenen Stickstoffes oxydiert. Eine Steigerung des Sauerstoffgehaltes auf 98·5% (Versuch Nr. 91) ergab infolge der noch weiter herabgesetzten Geschwindigkeit nach der durch das erste Auftreten der Ozonbildung hervorgerufenen starken Druckverminderung weiterhin eine kaum merkliche Druckabnahme (Fig. 18, p. 994);<sup>1</sup> nach 140 Minuten waren neben

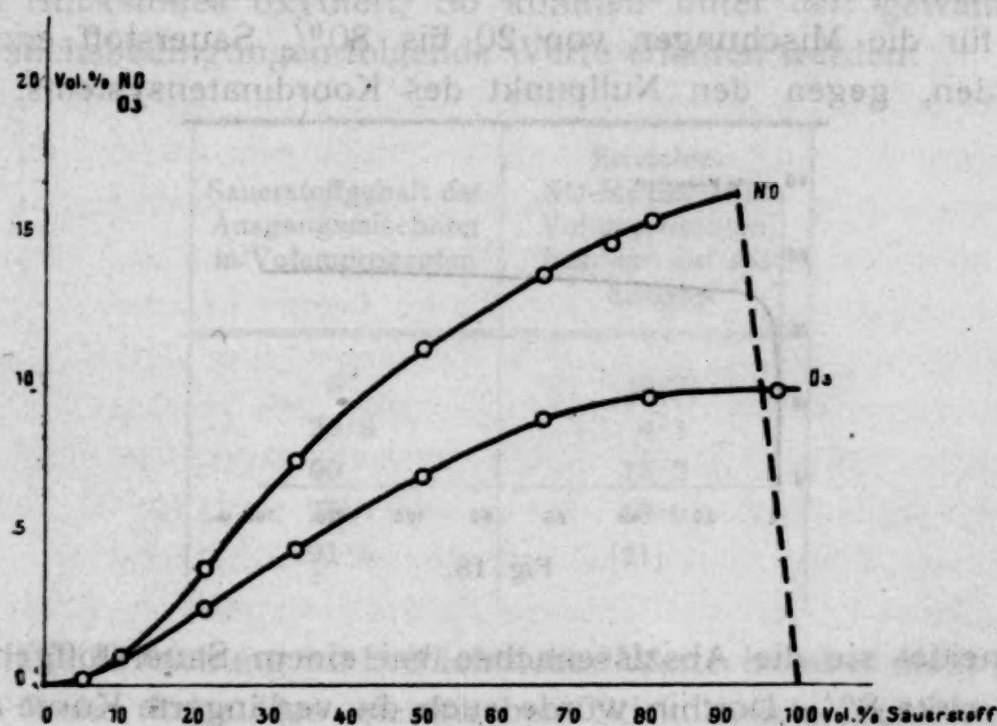


Fig. 17.

7·18% Ozon erst zirka 0·1 Volumprozent NO gebildet. Dasselbe Bild des Reaktionsverlaufes in 98·5prozentigem Sauerstoff ergab die Entladung in Siemensrohr III (1 mm Elektrodendistanz), wobei der auf die anfängliche Ozonbildung folgende langsame Abfall des Druckes etwas deutlicher merkbar war. Daraus geht hervor, daß der wahre stationäre Zustand in sehr stickstoffarmem Sauerstoff erst nach vielstündiger Entladungsdauer erreicht würde.

<sup>1</sup> Shenstone (Proc. Chem. Soc., 1897, 491) teilt mit, daß weitgehend getrockneter Sauerstoff unter den gleichen Bedingungen viel weniger Ozon liefert als in feuchtem Zustande.



Diese Erscheinungen hängen offenbar mit der häufig gemessenen Verringerung der Leitfähigkeit des Stickstoffes durch Anwesenheit von Sauerstoff zusammen.<sup>1</sup>

Die Extrapolation der Ozonkurve auf reinen Sauerstoff führt unter den angegebenen Bedingungen in Siemensrohr II zu dem Maximum von zirka 10 Volumprozenten  $O_3$ , bezogen auf die Ausgangsmischung; dies entspricht 10·5 Volumprozenten, beziehungsweise 15 Gewichtsprozenten Ozon, bezogen auf das Endgas.

Extrapoliert man die Kurve für die Stickoxydmaxima, wie sie für die Mischungen von 20 bis 80% Sauerstoff erzielt wurden, gegen den Nullpunkt des Koordinatensystems, so

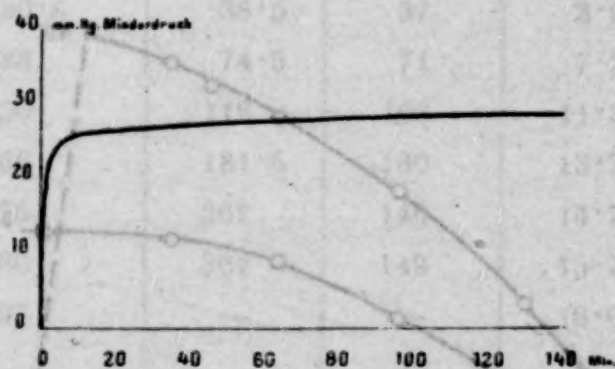


Fig. 18.

schneidet sie die Abszissenachse bei einem Sauerstoffgehalt von zirka 8%. Dorthin würde auch die verlängerte Kurve der Ozonmaxima führen. Dies würde besagen, daß bei einem noch geringeren Sauerstoffgehalt ozonlose Entladungen erzielbar wären, wobei also das gebildete Ozon sofort von  $NO_2$  vollständig verbraucht wird. Innerhalb der Grenzen von 20 bis 50%  $O_2$  muß man das Stickoxydgleichgewicht bei gleichen Bildungsgeschwindigkeiten als ziemlich konstant ansehen, während die Ozonbildung mit dem Sauerstoffgehalte abnimmt.

Eine solche ozonlose Entladung war aber selbst bis zu einem Gehalte von 5% Sauerstoff hinab nicht zu realisieren; vielmehr wurde auch hier ein Druckminimum beobachtet. Der

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Warburg, Ann. d. Phys., 2, 295 (1900), der das Minimumpotential bei Spitzenentladung in Stickstoff durch einen geringen Sauerstoffgehalt sehr erhöht fand. Analog liegen die Erscheinungen im Hochspannungslichtbogen; siehe Grau und Russ, Z. f. Elektroch., 13, 345 (1907).

hierdurch bedingte Wendepunkt in der Kurve dürfte seine Erklärung dahin finden, daß mit sinkendem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung das Stickoxydgleichgewicht nicht mehr konstant bleibt, sondern fällt, wodurch die anfängliche Ozonbildung stets überwiegen kann.

### Zusammenfassung.

Bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf ruhende Stickstoff-Sauerstoffgemische wird ein hoher Anteil des Stickstoffes oxydiert. So konnten unter den gewählten Versuchsbedingungen folgende Werte erhalten werden:

Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung in Volumprozenten	Erreichtes NO-Maximum in Volumprozenten, bezogen auf das Endgas
5	[0.2]
20.8	4.1
50	13.2
75	18.0
91.5	[21]

Die Erreichung so beträchtlicher Werte ist aber nicht auf eine hohe Lage des elektrischen Stickoxydgleichgewichtes zurückzuführen, sondern ist durch die Koppelung elektrischer und chemischer Wirkungen hervorgerufen, indem im Überschuß vorhandenes Ozon das gebildete NO zu  $N_2O_5$  oxydiert und hierdurch eine Nachbildung von Stickoxyd erzwingt. Die Stickoxydbildung läßt sich als Reaktion nullter Ordnung darstellen und schreitet so lange fort, als Ozon im Überschuß vorhanden ist. Ist das gesamte Ozon verbraucht, so führt die weitere Entladung zu einer Zersetzung des  $N_2O_5$ . Auch das hierdurch entstehende  $NO_2$  zerfällt dann fast vollständig bis zur Erreichung eines stationären Zustandes, der einerseits durch ein den Versuchsbedingungen entsprechendes elektrisches Stickoxydgleichgewicht und andererseits durch die Ozonbildungsgeschwindigkeit bedingt erscheint. Die als Vergiftungsphänomen bekannte Erscheinung, wonach schon geringe



$\text{NO}_2$ -Mengen die Bildung von Ozon verhindern, steht hiermit im Zusammenhange.

Mit wachsender Sauerstoffkonzentration der Ausgangsmischung steigt die verfügbare Ozonmenge und demgemäß das erreichbare Stickoxydmaximum bis zu jenem Punkte, wo der gesamte Stickstoff oxydiert ist. Oberhalb dieser Grenzkonzentration gelangt man zu einem stationären Zustand, der durch  $\text{N}_2\text{O}_5$  und Ozon gegeben ist. Die Ozonkonzentration hat aber im allgemeinen schon frühzeitig ihr Maximum überschritten.

Unter gegebenen elektrischen Bedingungen ist die Stickoxydbildungsgeschwindigkeit unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung innerhalb sehr weiter Grenzen nahezu konstant, während die Ozonbildungsgeschwindigkeit mit wachsendem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung ansteigt. Doch zeigt sich, daß stickstoffarme Gemische, wohl infolge verringerter Leitfähigkeit, eine Verlangsamung der Bildungsgeschwindigkeiten aufweisen. Variation der elektrischen Bedingungen bei gegebener Gaszusammensetzung verändert die Bildungsgeschwindigkeit für Stickoxyd und für Ozon im gleichen Sinne, so daß der Reaktionsverlauf derselbe bleibt. Hingegen zeigen sich relative Verschiebungen der Bildungsgeschwindigkeiten, welche das Stickoxydmaximum beeinflussen; so ergeben z. B. erhöhte Energiezufuhr oder verringerter Gasdruck niedrigere Werte des Stickoxydmaximums.

Der durch  $\text{N}_2\text{O}_5$  beschleunigte Ozonzerfall zeigt sich innerhalb gewisser Grenzen von der Ozonkonzentration unabhängig.

Die vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule chemisch-technischer Richtung durchgeführt. Dem Direktor dieser Anstalt, Herrn Regierungsrat W. Kalmann, danken wir für die Förderung, welche er unseren Untersuchungen zuteil werden ließ.

Die Arbeit wird fortgesetzt.





ation etc.

ndern, steht hiermit

on der Ausgangs-  
e und demgemäß  
jenem Punkte, wo  
halb dieser Grenz-  
nären Zustand, der  
nkonzentration hat  
Maximum über-

ngen ist die Stick-  
on der Zusammen-  
ehr weiter Grenzen  
eschwindigkeit mit  
mischung ansteigt.  
sche, wohl infolge  
ung der Bildungs-  
r elektrischen Be-  
zung verändert die  
und für Ozon im  
uf derselbe bleibt.  
ngen der Bildungs-  
dmaximum beein-  
ezufuhr oder ver-  
ckoxydmaximums.  
zerfall zeigt sich  
nkonzentration un-

ochemischen Labo-  
emisch-technischer  
ser Anstalt, Herrn  
für die Förderung,  
werden ließ.

VORV

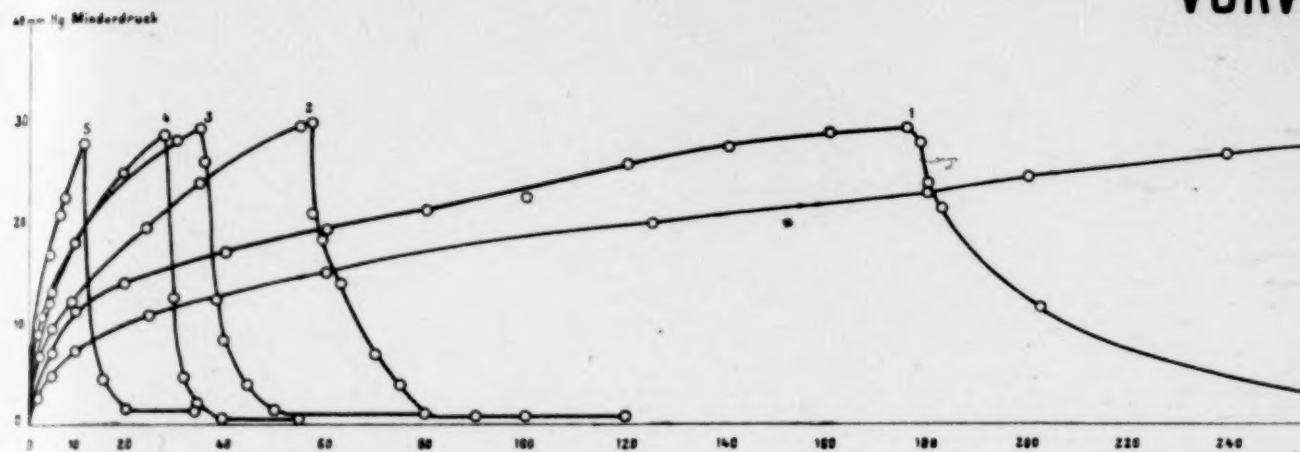


Fig. 2.

GRU

### SIEMENS-ROHR I. (N<sup>o</sup> 9-11)

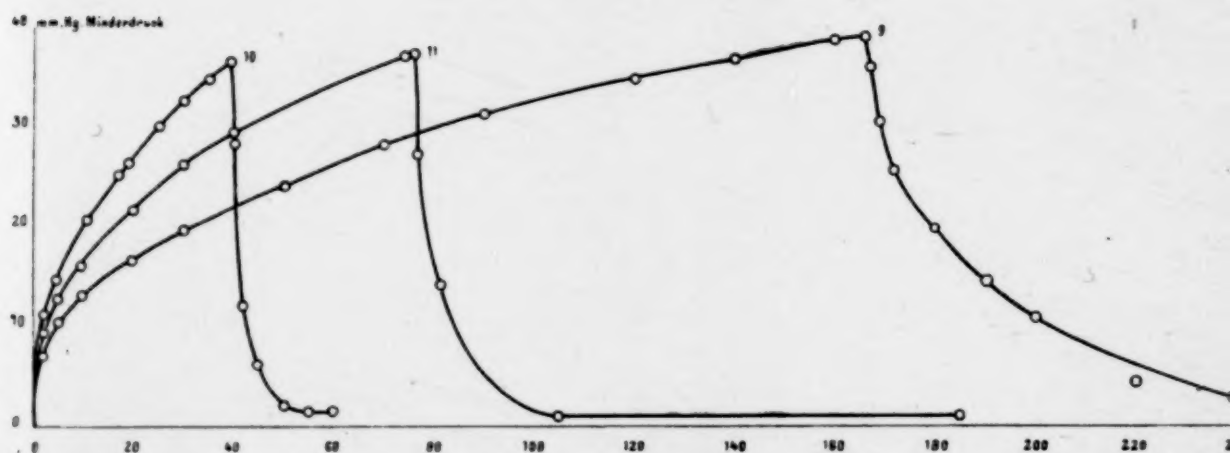


Fig. 4.

SIEME  
(N

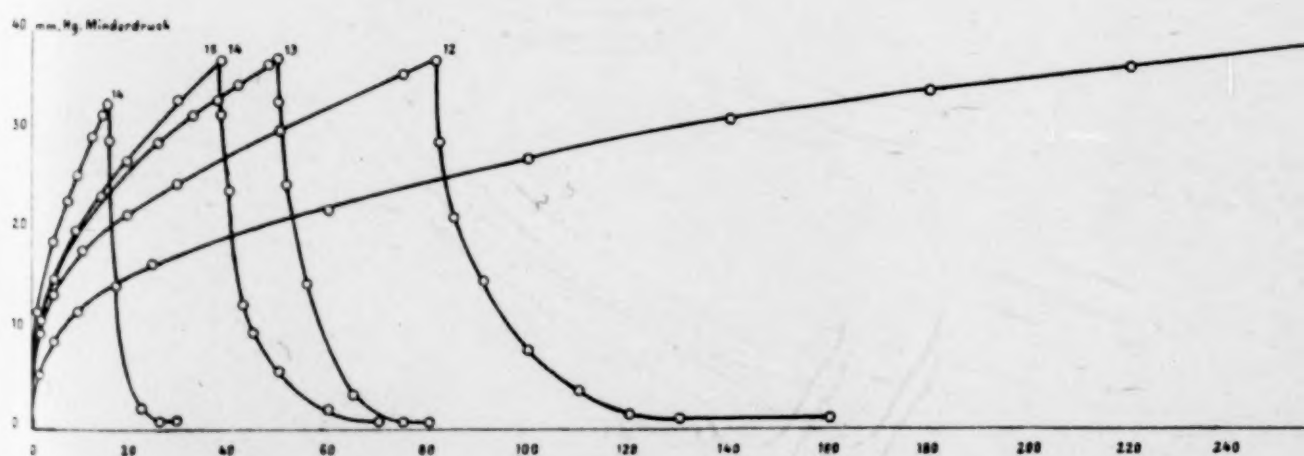


Fig. 5.

chen Entladungen.

Tafel I.

## VORVERSUCHE

(N<sup>o</sup>.1-8)

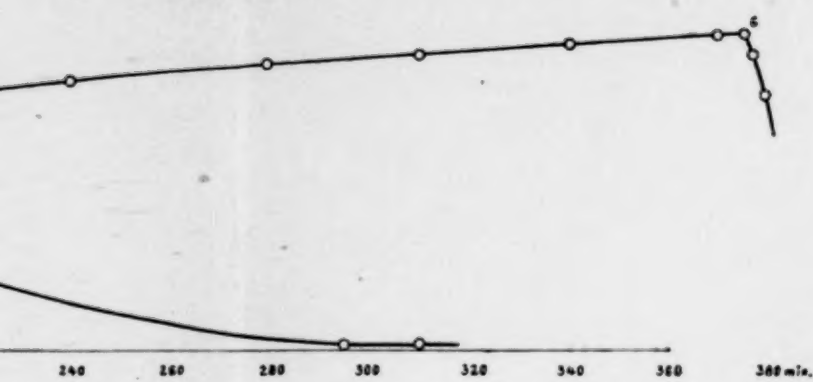


Fig. 3.

## GRUNDVERSUCHE

SIEMENS-ROHR III.

(N<sup>o</sup>.78-86)

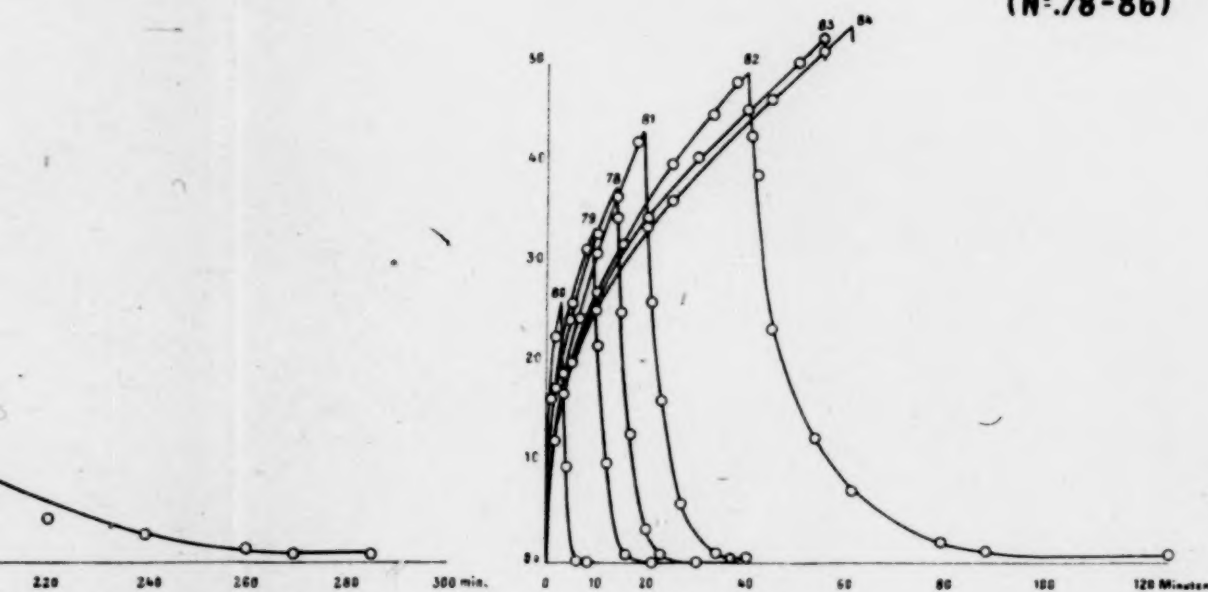


Fig. 7.

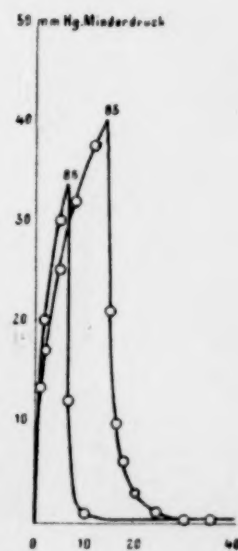


Fig. 8.

SIEMENS-ROHR II.

(N<sup>o</sup>.12-18)

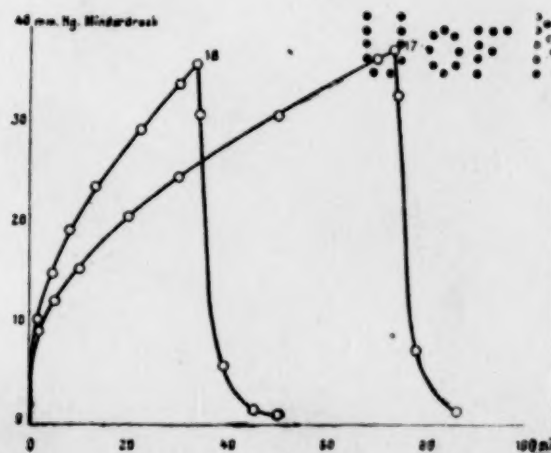
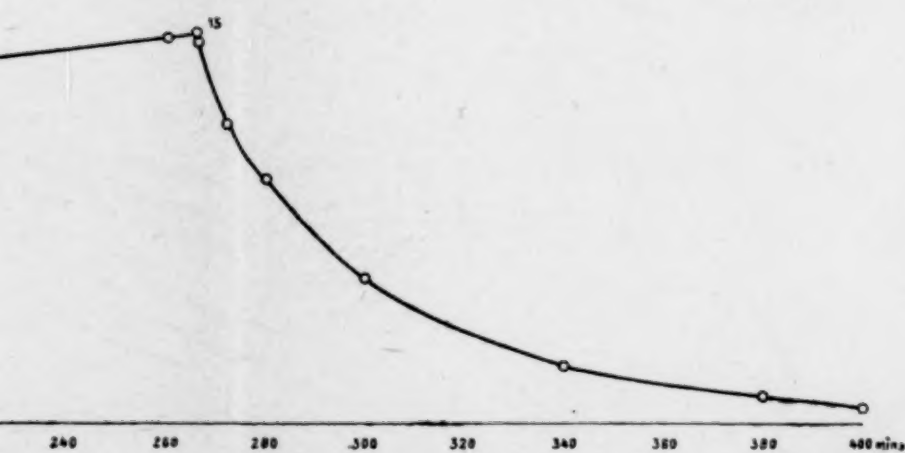


Fig. 6.



# KINETISCHE VERSUCHE

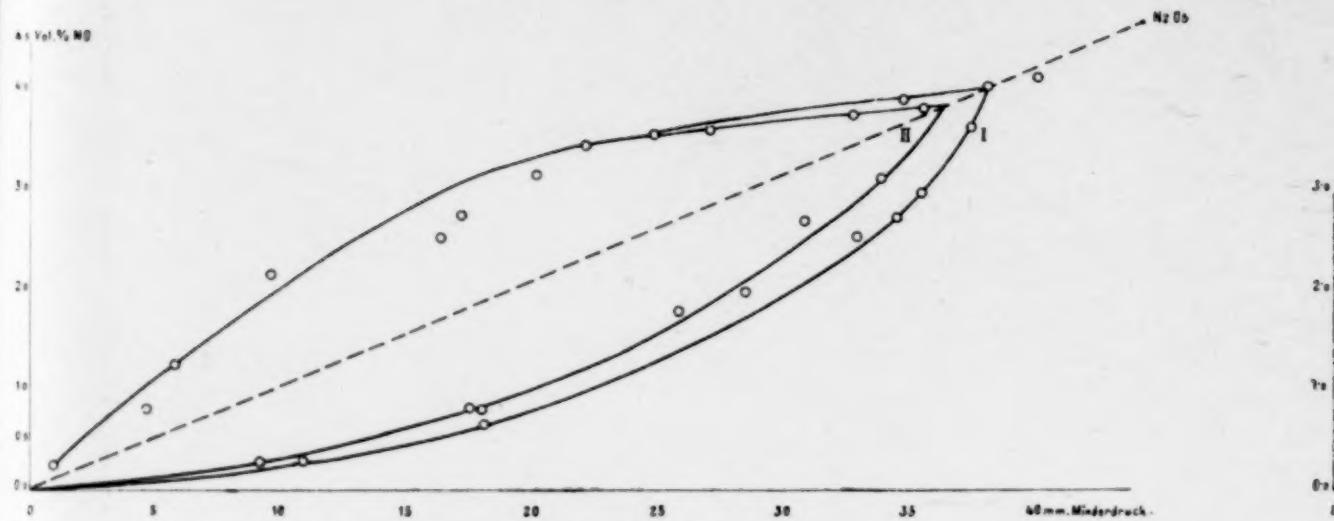


Fig. 9.

## GRUNDVERSUCH N<sup>o</sup>.9.

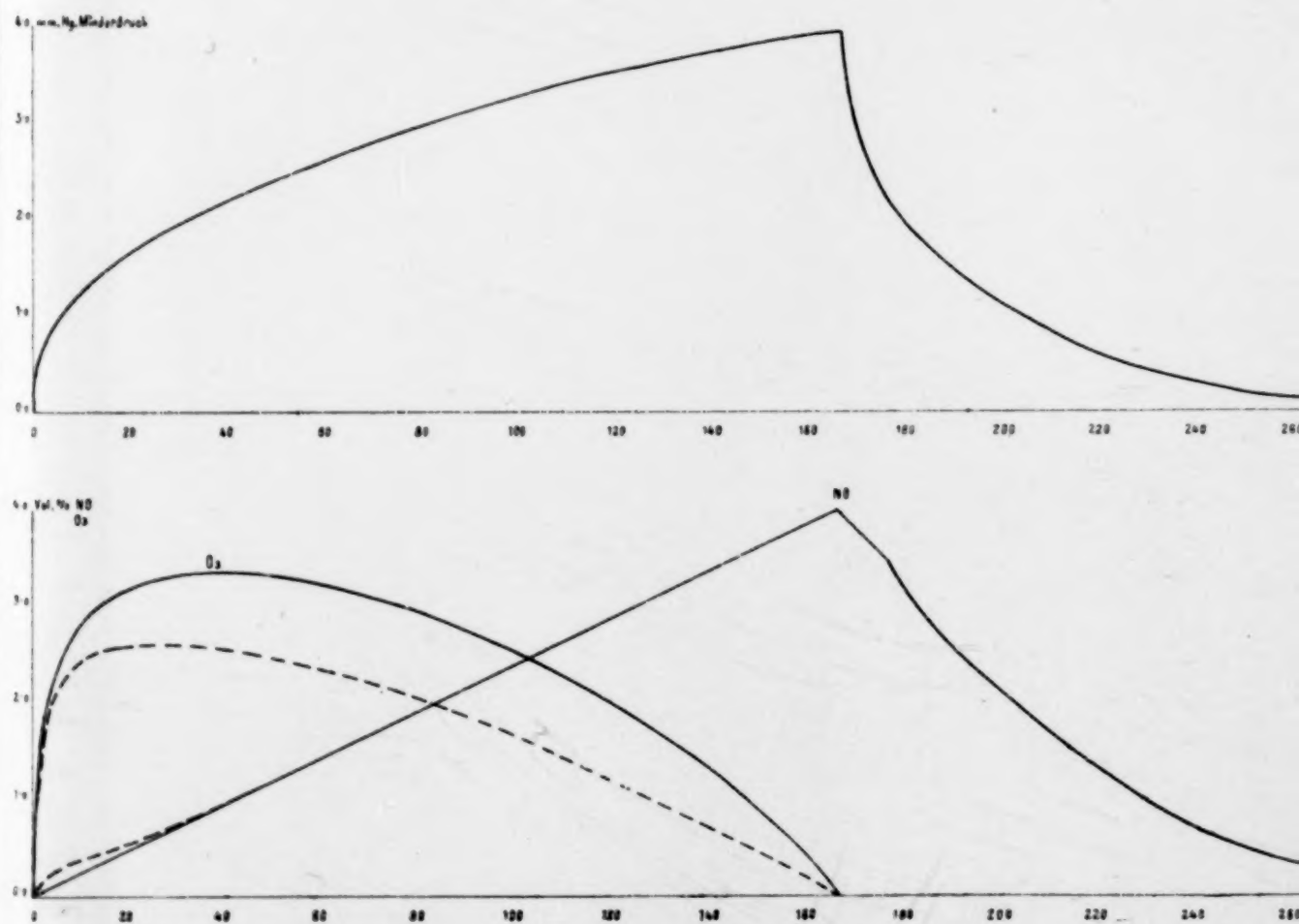


Fig. 12.

# UCHE IN LUFT :

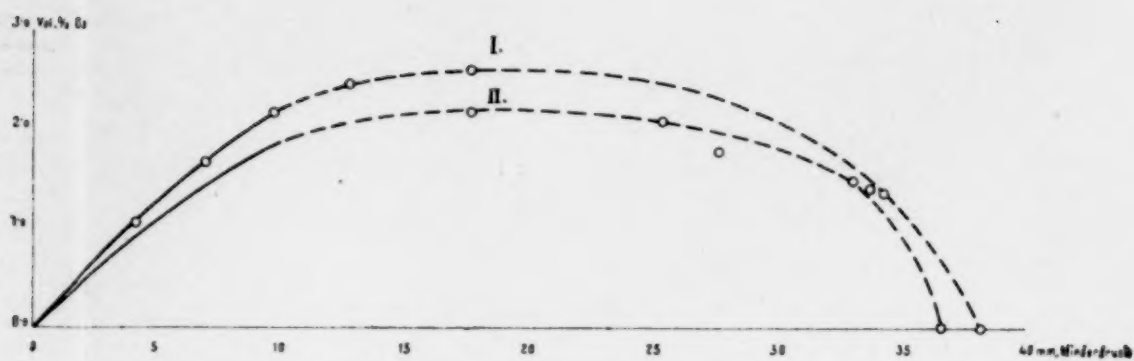


Fig. 10.

## GRUNDVERSUCH N<sup>o</sup>.10.

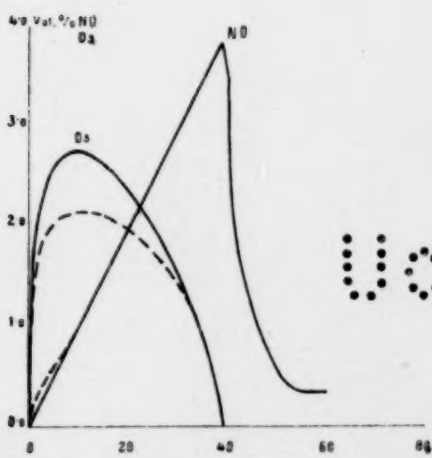
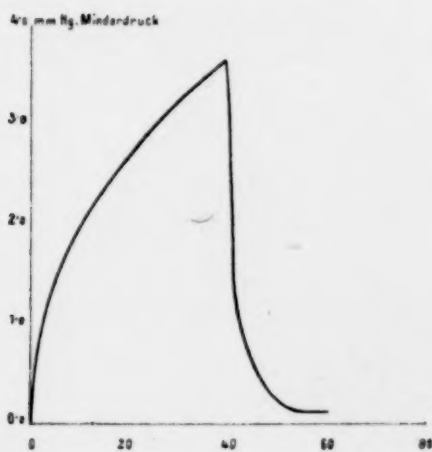
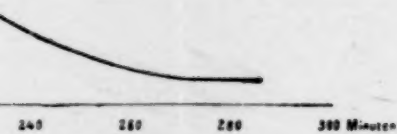
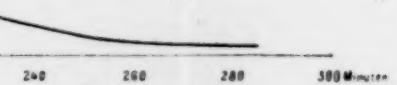


Fig. 13.

UoP M

ALBERTSCHE VERLAGS

BRUNNEN VERLAG



# Untersuchungen in der Reihe der Methyl- 1,2-benzanthrachinone<sup>1</sup>

(I. Mitteilung)

von

**Roland Scholl und Walter Tritsch.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

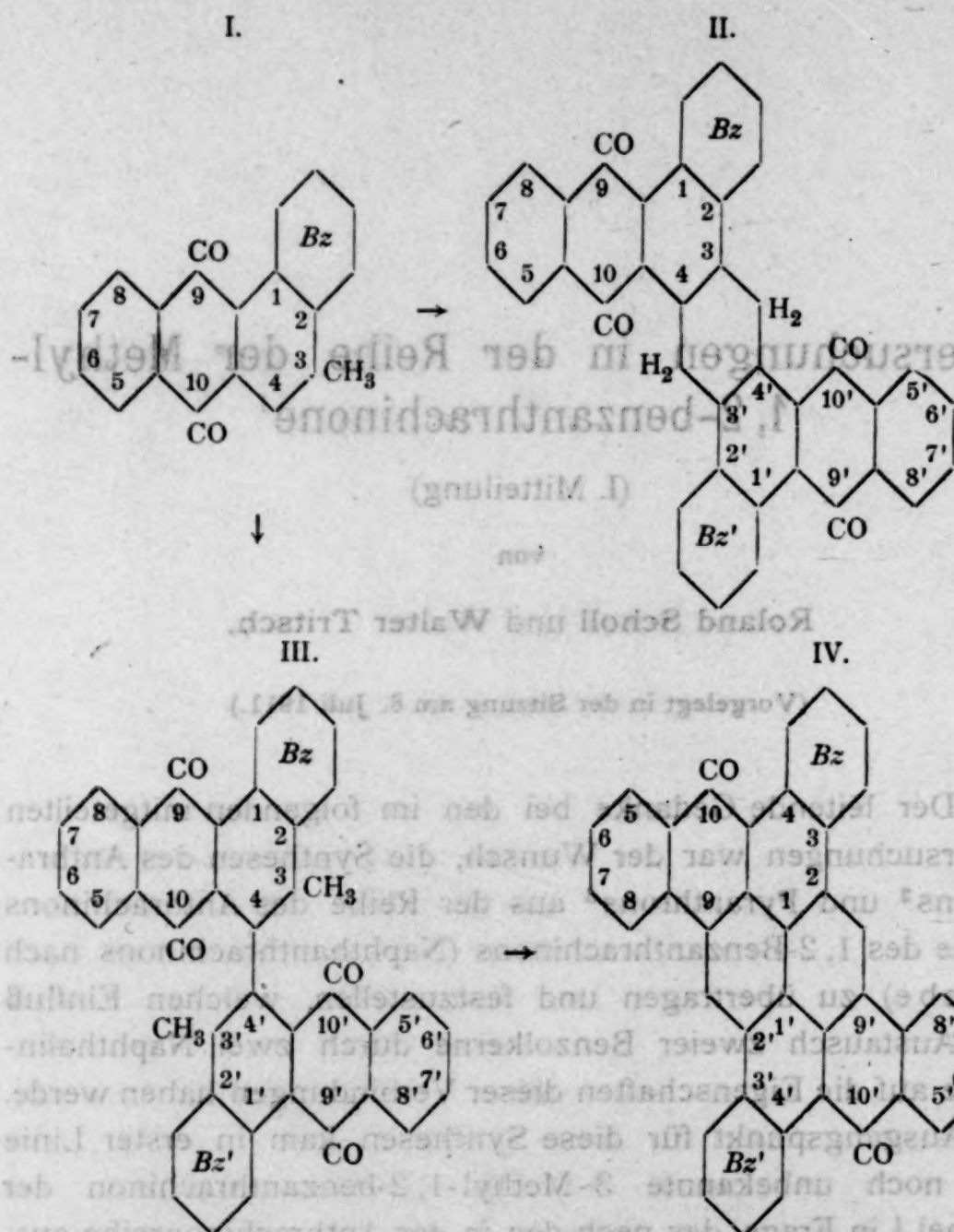
Der leitende Gedanke bei den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen war der Wunsch, die Synthesen des Anthraflavons<sup>2</sup> und Pyranthrone<sup>3</sup> aus der Reihe des Anthrachinons in die des 1,2-Benzanthrachinons (Naphthanthrachinons nach Graebe) zu übertragen und festzustellen, welchen Einfluß der Austausch zweier Benzolkerne durch zwei Naphthalinkerne auf die Eigenschaften dieser Verbindungen haben werde. Als Ausgangspunkt für diese Synthesen kam in erster Linie das noch unbekannte 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon der Formel I in Frage, das nach den in der Anthrachinonreihe ausgearbeiteten Methoden einerseits in 1,2,1',2'-Dibenzanthraflavon der Formel II,<sup>4</sup> andererseits über 3,3'-Dimethyl-1,2,1',2'-dibenz-4,4'-dianthrachinonyl (III) in 3,4,3',4'-Dibenzpyranthron (IV) verwandelt werden sollte.

<sup>1</sup> Zur Bezeichnung vergleiche man Bally und Scholl, Berl. Ber., 44, 1662 (1911).

<sup>2</sup> B. A. S. F., D. R. P. 199756 (M. H. Isler); R. Bohn, Berl. Ber., 43, 1001 (1910).

<sup>3</sup> R. Scholl, Berl. Ber., 43, 346 (1910).

<sup>4</sup> Die Begründung der Formel für Anthraflavon soll in einer späteren Mitteilung erfolgen.



Das für die Darstellung von 3-Methyl-1,2-benzanthraquinon gegebene Ausgangsmaterial ist  $\alpha$ -Methylnaphthalin. In der Erwägung, daß bei dessen Umwandlung in Methonaphthoylbenzoesäure durch Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid durch letzteres Methyl aus der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Stellung übertragen werden könnte, in derselben Weise wie  $\alpha$ -Bromnaphthalin durch Aluminiumchlorid leicht in  $\beta$ -Bromnaphthalin,<sup>1</sup> 1,1'-Di-

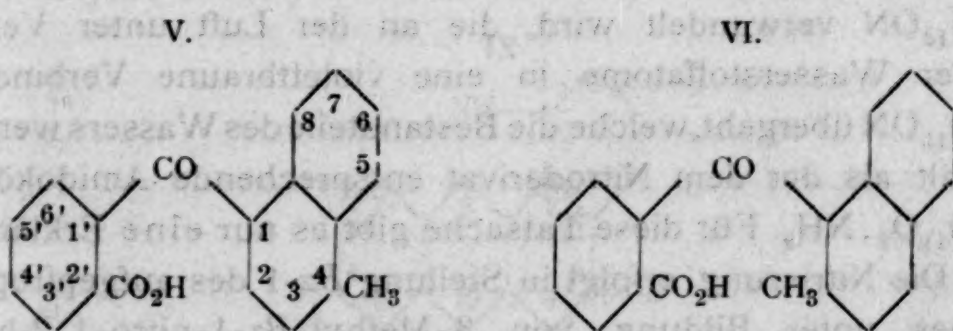
<sup>1</sup> Roux, A. ch. (6), 12, 334 (1887).

<sup>2</sup> Nach Versuchen von Dr. R. Weitzenböck im hiesigen Institut verwandelt sich 1,1'-Dinaphthyl bei dreieinhalbstündigem Kochen mit 40 Teilen



naphthyl in 2,2'-Dinaphthyl<sup>2</sup> verwandelt wird, haben wir zur Ausschließung jeden Zweifels an der Konstitution der Säure sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Methylnaphthalin, die uns in reiner Form in größeren Mengen zur Verfügung standen, in üblicher Weise in Methonaphthoylbenzoesäuren verwandelt.

Die beiden Methylnaphthaline liefern dabei verschiedene Säuren, eine Übertragung von Methyl aus der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Stellung oder umgekehrt findet also nicht statt. Wie die folgenden Tatsachen beweisen, enthalten beide Säuren den Phthalsäurerest im methylierten Kern des Naphthalins, und zwar kommt der Säure aus  $\alpha$ -Methylnaphthalin die Formel V einer 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure, der Säure aus  $\beta$ -Methylnaphthalin die Formel VI einer 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure zu.



Die Säure aus  $\alpha$ -Methylnaphthalin, beziehungsweise das mit Vitriolöl aus derselben entstehende Methylbenzanthrachinon läßt sich nämlich in das gesuchte Dibenzanthraflavon verwandeln, ein Übergang, für den nach Analogie mit Anthraflavon eine andere Formulierung als  $V \rightarrow I \rightarrow II$  nicht gefunden werden kann. Die Säure aus  $\beta$ -Methylnaphthalin andererseits läßt sich durch keines der üblichen Mittel zu einem Methylbenzanthrachinon kondensieren, was nur in der Formel VI zum Ausdruck kommt.

Schwefelkohlenstoff und 5 Teilen Aluminiumchlorid zum Teil in 2, 2'-Dinaphthyl, das man sowohl aus dem in Schwefelkohlenstoff löslichen als auch dem darin unlöslichen Teile durch Zersetzen mit Wasser und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 182 bis 183° (unkorr.) erhalten kann. Vgl. Wegscheider, Berl. Ber., 23, 3200 (1890).



Was das Dibenzpyranthron der Formel IV anlangt, so scheiterte dessen Darstellung an der Unmöglichkeit, das für die Synthese des Dimethyldibenzdianthrachinonyls der Formel III erforderliche 4-Nitro-3-methyl-1,2-benzanthrachinon (vgl. Formel I) auf direktem oder indirektem Wege in die Hand zu bekommen. Selbst der aussichtsreichste Weg zur Einführung der Nitrogruppe in die gewünschte Stellung, nämlich die Nitrierung der durch Reduktion der 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (V) erhältlichen 4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure, hat nicht zum Ziele geführt.

Die Nitrierversuche haben immerhin ein bemerkenswertes Ergebnis gehabt. Wenn man das 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon (I) unter Einhaltung gewisser Vorsichten nitriert, erhält man ein braungelbes Mononitroderivat  $C_{19}H_{11}O_2 \cdot NO_2$ , das durch Reduktionsmittel in eine grüne alkalilösliche Verbindung  $C_{19}H_{13}ON$  verwandelt wird, die an der Luft unter Verlust zweier Wasserstoffatome in eine violettbraune Verbindung  $C_{19}H_{11}ON$  übergeht, welche die Bestandteile des Wassers weniger enthält als der dem Nitroderivat entsprechende Amidokörper  $C_{19}H_{11}O_2 \cdot NH_2$ . Für diese Tatsache gibt es nur eine Erklärung.

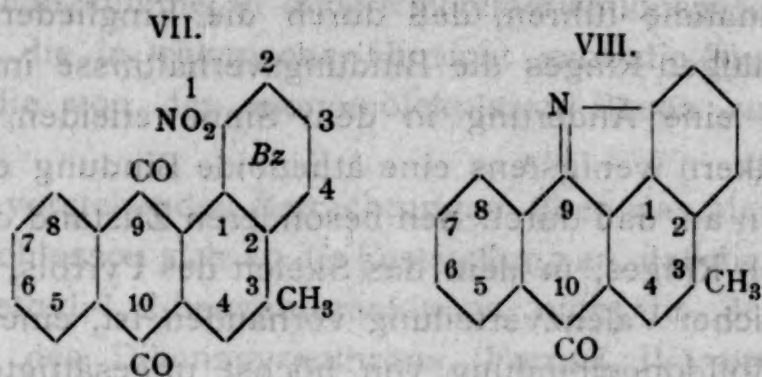
Die Nitrierung erfolgt in Stellung *Bz*-1 des aufgefropften Kernes unter Bildung von 3-Methyl-*Bz*-1-nitro-1,2-benzanthrachinon (VII). Dieses wird bei der Reduktion zunächst in die entsprechende Amidoverbindung verwandelt, deren Amidogruppe aber, wie im 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl,<sup>1</sup> sofort mit dem benachbarten Carbonyl reagiert unter Bildung der Verbindung der Formel VIII, deren noch unbekannter methylfreier Stammkörper nicht ganz einwandfrei, aber unmißverständlich als 2,9(*N*)-Indoloanthron bezeichnet werden soll. (Siehe Formel VII und VIII.)

Dieses 3-Methyl-2,9(*N*)-indoloanthron zeigt nun im Gegensatz zum 1,2-Benzanthrachinon und Anthrachinon selbst und ihren Derivaten, auch solchen von chinonimidartiger Struktur, wie 1-Oxy-2-aminoanthrachinonimid<sup>2</sup> und Flavanthren, die Eigen-

<sup>1</sup> Scholl, Berl. Ber., 40, 1694 (1907); Scholl und Mansfeld, Berl. Ber., 43, 1738 (1910); E. Benesch, Monatshefte für Chemie, 32, 447 (1911).

<sup>2</sup> Scholl und Parthey, Berl. Ber., 39, 1201 (1906).

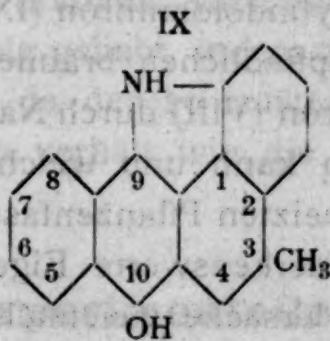
schaften eines echten Chinons, beziehungsweise Chinonimids. Es reagiert mit Phenylhydrazin schon in der Kälte unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff und wird



VII.  
3-Methyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon

VIII.  
3-Methyl-2, 9(N)-indoloanthron

dabei zu einer amidophenolartigen Dihydroverbindung, 3-Methyl-O,N-dihydro-2, 9(N)-indoloanthron (IX) reduziert.<sup>1</sup>



Es wirkt ferner rasch oxydierend auf schweflige Säure, langsam auf kalte Jodwasserstoffsäure, nicht auf Guajak-Harz-lösung, dagegen, in alkoholischer Lösung, langsam schwach rötend auf Hämatoxylin, reiht sich also hinsichtlich seiner chinoiden Eigenschaften etwa neben dem *o*-Naphthochinon ein.<sup>2</sup>

Die von Willstätter und Parnas<sup>3</sup> gegebene Erklärung für den stufenweisen Abfall in der Neigung der Chinon-gruppierung, in die Hydrochinongruppierung überzugehen, vom Benzochinon und *amphi*-Naphthochinon über *o*- und *p*-Naphthochinon zum Anthrachinon, wonach diese Neigung zurück-

<sup>1</sup> Anthrachinon, seine näheren und fernerer Derivate, z. B. auch Flavanthren, werden durch Phenylhydrazin erst bei 100 bis 120° erkennbar, und erst oberhalb 160° in nennenswertem Maße reduziert.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 40, 1409 (1907).

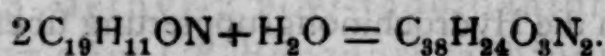
<sup>3</sup> Ebenda.



gedrängt wird durch die Angliederung aromatischer Kerne und den dadurch bedingten Übergang der äthenoiden in benzoide Doppelbindungen, würde beim Methylindoloanthron zu der Annahme führen, daß durch die Eingliederung des stickstoffhaltigen Ringes die Bindungsverhältnisse im Anthrachinonkern eine Änderung in dem Sinne erleiden, daß im Chinonimidkern wenigstens eine äthenoide Bindung erscheint. Wir nehmen an, daß durch den besonderen Zustand des stickstoffhaltigen Ringes, in dem das Skelett des Pyrrols, aber mit ungewöhnlicher Valenzverteilung vorhanden ist, eine Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung von höchst ungesättigtem Charakter entsteht, welche die Umwandlung einer benachbarten benzoiden in eine äthenoide Bindung und damit das Erwachen der im Anthrachinon schlummernden chinoiden Eigenschaften zur Folge hat.

Das Dihydromethylindoloanthron (IX) löst sich in Natronlauge zu einer luftempfindlichen braunen Küpe, die auch aus dem Methylindoloanthron (VIII) durch Natronlauge und Hydro-sulfit erhalten werden kann und welche eine schwache Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt.

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft des Methylindoloanthrons, deren Ursache gleichfalls in seiner chinoiden Natur zu suchen ist, ist seine Neigung, sich zu polymerisieren. Sie tritt namentlich zutage, wenn man es mit wasserhaltigen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Äthylalkohol oder Amylalkohol erhitzt. Es geht zunächst in Lösung, scheidet sich aber bei weiterem Erhitzen in Form einer fast schwarzen Verbindung  $C_{38}H_{24}O_3N_2$  wieder aus, entstanden aus Methylindoloanthron durch Dimerisation und Aufnahme von Wasser nach der Gleichung



Dieses unlösliche schwarze Polymerisationsprodukt zeigt merkwürdigerweise noch das Verhalten des monomeren Methylindoloanthrons, es wird wie dieses durch Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhaftester Gasentwicklung zu dem grünen Methyl-dihydroindoloanthron reduziert.



Diese Tatsachen erinnern lebhaft einerseits an die Polymerisierbarkeit des Chinondiimids durch Spuren von Feuchtigkeit,<sup>1</sup> andererseits an die Neigung der nicht *N*-phenylierten Fuchsonimine, in dimere Polymerisationsprodukte überzugehen, die in chemischer Hinsicht ganz die Eigenschaften zeigen, die von den monomolekularen Basen zu erwarten sind.<sup>2</sup>

Die vorstehenden Betrachtungen über das Methylindoloanthron schlossen sich an die Feststellung an, daß die Nitrierung des 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinons nicht in der für die Synthese des Dibenzpyranthrons (Formel IV) erwünschten Stellung 4, sondern in der Stellung *Bz*-1 erfolge (Formel VII). Diese Tatsache hat uns zu dem weiteren Versuche veranlaßt, durch Bromierung des 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinons die Stelle *Bz*-1 zu besetzen, um bei darauffolgender Nitrierung die Nitrogruppe nach 4 zu drängen. Auch dieser Versuch hat nicht den gewünschten Erfolg gehabt, indem das Brom anscheinend in das Methyl eintritt, da der so entstehende Körper sich bei der Nitrierung ebenso verhält wie die nicht bromierte Verbindung.

### Experimentelles.

#### I. Die Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäuren aus $\alpha$ - und $\beta$ -Methylnaphthalin.

##### 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (Formel VI).

Zur Darstellung dieser Säure benutzten wir mit gutem Erfolge das von Graebe<sup>3</sup> für die nichtmethylierte Säure

<sup>1</sup> Willstätter, Berl. Ber., 37, 1496 (1904).

<sup>2</sup> A. v. Baeyer und Villiger, Berl. Ber., 36, 2794 (1903); 37, 603, 2848 (1904).

<sup>3</sup> A., 340, 251 (1905); noch günstigere Resultate wird man vielleicht nach dem Verfahren von Heller und Schülke (Berl. Ber., 41, 3632 [1908]) erzielen. 1-Naphthylphenylketon-2'-carbonsäure ist von Pickles und Weitzmann (Proc. chem. Soc., 20. 201 [1904]) auch nach Grignard aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin, Magnesium und Phthalsäureanhydrid dargestellt worden. Unsere Versuche, diese Synthese auf das reine *en*-Brom- $\beta$ -methylnaphthalin von

angegebene Verfahren und brachten 30 g reines  $\beta$ -Methylnaphthalin vom Schmelzpunkt 32 bis 33°<sup>1</sup> und 25 g Phthalsäureanhydrid in 100 g Schwefelkohlenstoff mit 25 g Aluminiumchlorid zur Reaktion. Die Reinigung der Säure über das Ammoniumsalz wie bei dem unten beschriebenen Isomeren aus  $\alpha$ -Methylnaphthalin ist wegen der Leichtlöslichkeit des Salzes nicht durchführbar. Man krystallisiert sie statt dessen zweimal aus Benzol und einmal aus verdünntem Alkohol und erhält sie so in rosettenartig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191°. Gute Krystallisationsmittel sind auch Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff.

0.1765 g Substanz: 0.5066 g CO<sub>2</sub>, 0.0839 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
C .....	78.28	78.59
H .....	5.32	4.86

Schulze (Berl. Ber., 17, 1529 [1884]) zu übertragen, um die Stellung des Broms durch Vergleich der entstehenden Säure mit der 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure festzulegen, scheiterten an der Unmöglichkeit, das Brommethylnaphthalin in Äther in die Magnesiumverbindung zu verwandeln. Dagegen gelang das sehr leicht bei Verwendung eines unreinen Brommethylnaphthalins vom Siedepunkt 175 bis 177° (25 mm) aus einem uns von der Firma C. Weil & Co., chemische Fabrik, Lindenhof bei Mannheim, freundlichst zur Verfügung gestellten ungereinigten, nicht krystallisierenden  $\beta$ -Methylnaphthalin, unter Zuhilfenahme von etwas Jod und einiger Tropfen Jodbenzol. Das reine Brommethylnaphthalin konnten wir auch dann nicht mit Magnesium zur Reaktion bringen, als wir von dem unreinen Produkt und außerdem noch Jodbenzol und Jod hinzufügten. Übrigens gelang es auch nicht, das Brommethylnaphthalin aus reinem  $\alpha$ -Methylnaphthalin in seine Magnesiumverbindung überzuführen. Die aus der Magnesiumverbindung aus dem unreinen Brom- $\beta$ -methylnaphthalin erhaltene Methonaphthylphenylketon-2'-carbonsäure erwies sich als identisch mit der im Texte beschriebenen 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure. Es ist daher das Bromderivat aus unreinem  $\beta$ -Methylnaphthalin der Hauptsache nach, also höchstwahrscheinlich auch das Schulze'sche *en*-Brom- $\beta$ -methylnaphthalin als 1-Brom-2-methylnaphthalin zu betrachten.

<sup>1</sup> Das reine  $\beta$ -Methylnaphthalin stammte von der Firma Erkner, Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie, Berlin, ist aber unseres Wissens jetzt nicht mehr im Handel zu haben.



Versetzt man die siedende ammoniakalische Lösung der Säure mit Bariumchlorid und läßt erkalten, so erhält man das Bariumsalz zunächst als Emulsion, alsbald aber in kleinen weißen Krystallen. Die Säure färbt Vitriolöl im ersten Augenblick braunrot, dann violett.

Diese vom  $\beta$ -Methylnaphthalin abgeleitete Säure läßt sich durch keines der üblichen Mittel (Vitriolöl, Essiganhydrid und Chlorzink, Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid<sup>1</sup>) zu einem Anthrachinonderivat kondensieren. Vitriolöl wirkt bei höherer Temperatur lediglich sulfierend. Dieses Verhalten ist beweisend für die angenommene Konstitution der Säure.

#### 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (Formel V).

Wir bereiteten diese Säure aus  $\alpha$ -Methylnaphthalin wie jene aus  $\beta$ -Methylnaphthalin nach dem von Graebe für Naphthoylbenzoesäure angegebenen Verfahren. 100 g  $\alpha$ -Methylnaphthalin liefern bei genauer Befolgung dieser Vorschrift 40 bis 50 g 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure vom Schmelzpunkt 166 bis 168°, der beim Umkrystallisieren der Säure aus Benzol, dann aus Chloroform oder wässerigem Aceton auf 167 bis 169° steigt. Die Säure bildet hellgelbe große Krystalle, ist in Benzol etwa fünfmal schwerer löslich als das Rohprodukt — ähnliche Beobachtungen machte Graebe an der Naphthoylbenzoesäure — und krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol, das unter Verwitterung der Krystalle bei 110° entweicht.

Wesentlich besser wird die Ausbeute, wenn man die Säure statt durch Extraktion des phthalsäurehaltigen Rohproduktes durch Chloroform (analog Graebe) über ihr schwer lösliches und schön krystallisierendes Ammonsalz reinigt. Die Rohsäure wird zu dem Zwecke mit verdünntem Ammoniak ausgekocht. Beim Erkalten des nötigenfalls konzentrierten Filtrates scheidet sich das Ammonsalz in schönen, anscheinend rhomboedrigen Krystallen ab, während die Ammonsalze der Phthalsäure und

<sup>1</sup> Phosphorpentachlorid hat Graebe mit gutem Erfolge gerade zur Darstellung von »Naphthanthrachinon« verwendet. A., 340, 256 (1905).



etwa vorhandener 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (aus beigemengtem  $\beta$ -Methylnaphthalin) in Lösung bleiben. Aus 100 g  $\alpha$ -Methylnaphthalin erhält man 90 bis 95 g zweimal aus verdünntem Ammoniak umkrystallisiertes Ammonsalz.<sup>1</sup>

Fügt man zu der siedenden Lösung des Ammonsalzes Bariumchlorid und läßt erkalten, so krystallisiert das Bariumsalz in kleinen weißen Nadeln.

In Vitriolöl löst sich die Säure fuchsinrot.

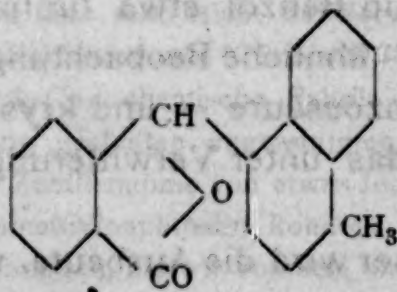
Für die Analyse wurde sie bei 110° auf konstantes Gewicht gebracht.

0.1649 g Substanz: 0.4724 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
C .....	78.13	78.59
H .....	4.97	4.86

#### Lakton der 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäure.



Dieses erste Reduktionsprodukt der 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure haben wir nach dem von F. Ullmann<sup>2</sup> für Benzhydrylcarbonsäurelakton angegebenen Verfahren dargestellt, indem wir 3 g Ammonsalz mit 24 cm<sup>3</sup> Eisessig, 6 cm<sup>3</sup> Wasser und 6 g granuliertem Zink 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden

<sup>1</sup> Nach dem Verfahren von Heller und Schülke (Berl. Ber., 41, 3632 [1908]) dürften die Ausbeuten noch besser werden.

<sup>2</sup> A., 291, 24 (1896).

am Rückflußkühler zum Sieden erhitzten, heiß filtrierten und das beim Erkalten auskristallisierende Produkt aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisierten (Ausbeute etwa 70% der Theorie). Das reine Lakton schmilzt bei 163 bis 164°.

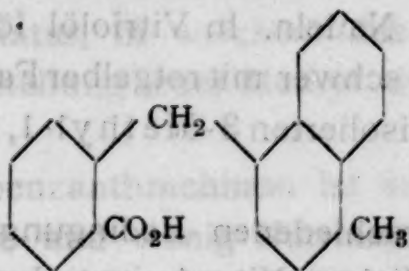
0.1506 g Substanz: 0.4579 g CO<sub>2</sub>, 0.0725 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C .....	82.93	83.18
H .....	5.38	5.15

Das Lakton ist bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Ligroin, wenig löslich in den meisten anderen Mitteln, leicht in Chloroform. In der Hitze löst es sich fast überall leicht, ausgenommen Ligroin. Es ist außerordentlich beständig, selbst gegen siedende Natronlauge und siedendes Ammoniak. In Vitriolöl löst es sich orangerot.

#### 4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure.



20 g 4-metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsaures Ammonium werden mit 300 cm<sup>3</sup> 2/1-n. Natronlauge und 30 g Zinkstaub 16 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und die aus dem Filtrat gefällte Säure, die ganz frei ist von 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäurelakton, aus Eisessig umkristallisiert. Kleine weiße, anscheinend rhombische Kristalle vom Schmelzpunkt 183 bis 184° (wiederholt aus Tetrachlorkohlenstoff). Die Ausbeute ist recht gut, auch bei Verwendung von Kalilauge an Stelle von Natronlauge, nicht aber bei Verwendung von Ammoniak.



0.1632 g Substanz: 0.4930 g CO<sub>2</sub>, 0.0883 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
C .....	82.39	82.57
H .....	6.09	5.84

Man erhält die Säure auch aus dem Lakton der 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäure nach dem Verfahren von F. Ullmann<sup>1</sup> zur Darstellung von *o*-Benzylbenzoesäure, wenn man 3 g Lakton mit 12 cm<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127°, 4 cm<sup>3</sup> Wasser und 0.5 g gelben Phosphor 3 Stunden am Rückflußkühler in Kohlendioxyd zum Sieden erhitzt, den nach dem Erkalten mechanisch vom Phosphor getrennten Rückstand mit Sodalösung auskocht und das Filtrat durch Säure fällen.

4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure ist in der Hitze leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Sie gibt im Gegensatz zur entsprechenden Ketonsäure ein in Wasser leicht lösliches Ammonsalz. Das Bariumsalz entsteht wie das der Ketonsäure und krystallisiert gleichfalls in kleinen weißen Nadeln. In Vitriolöl löst sich die Säure bei Zimmertemperatur schwer mit rotgelber Farbe und wird dabei zu dem von uns nicht isolierten 3-Methyl-1,2-benzanthron-10 kondensiert.

Die unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche, ein einheitliches Nitroderivat der Säure zu erhalten, sind erfolglos geblieben.

## II. 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon<sup>2</sup> (Formel I).

Die besten Resultate bei der Kondensation der 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure haben wir unter folgenden

<sup>1</sup> A., 291, 24 (1896).

<sup>2</sup> Betr. die Nomenklatur vgl. Scholl, Berl. Ber., 44, 1662 (1911). Nach Graebe's Nomenklatur, Berl. Ber., 27, 3066 (1894) und A., 340, 259 (1905), wäre die Verbindung zu bezeichnen als 5-Methylnaphthanthrachinon.



dem Elbs'schen Verfahren zur Darstellung des »Naphthanthrachinons«<sup>1</sup> nachgebildeten Bedingungen erhalten. 50 g Ammonsalz der genannten Säure werden mit konzentrierter Schwefelsäure 2 1/2 Stunden auf 60 bis 62° erhitzt, die Lösung wird in Wasser eingetragen, vom Niederschlag abfiltriert und dieser mit Ammoniak ausgekocht. Den Rückstand (29.5 g = 66% der Theorie) krystallisiert man aus Eisessig, Benzol oder Aceton und erhält so das 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 176 bis 177°.

0.1644 g Substanz: 0.5018 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
C .....	83.25	83.79
H .....	4.51	4.44

Wird 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2-carbonsäure mit Phosphorpentachlorid allein<sup>2</sup> oder mit Phosphorpentachlorid (in Benzol) und dann mit Aluminiumchlorid<sup>3</sup> erhitzt, so entsteht entgegen der Erwartung kein 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon, sondern ein zwar alkaliunlösliches, aber nicht küpendes Produkt vielleicht dimerer Natur, in welchem das Carboxyl der einen Molekel in die o-Stellung zum Methyl der anderen Molekel eingegriffen hat.

3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon ist sublimierbar. Mit verdünnter Natronlauge und wenig Natriumhydrosulfit erwärmt, gibt es eine rote Küpe, die eine allerdings nur schwache Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt.

### III. 1, 2, 1', 2'-Dibenzanthraflavon (Formel II).

Zur Darstellung dieses hochgegliederten Ringgebildes verfährt man unter Benützung der Angaben des französischen

<sup>1</sup> Berl. Ber., 19, 2209 (1886); J. pr. (2), 33, 319 (1886); vgl. auch Heller und Schülke, Berl. Ber., 41, 3633 (1908).

<sup>2</sup> Vgl. Graebe, A., 340, 256 (1905).

<sup>3</sup> Vgl. Ullmann und Zlokasoff, Berl. Ber., 38, 2117 (1905).

Patentes 355100 (B. A. S. F.)<sup>1</sup> für die Darstellung von Anthraflavon, wie folgt. 1 Teil 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon wird mit 15 Teilen gepulvertem Ätzkali und 17 Teilen Äthylalkohol unter Zusatz einer kleinen Menge wasserfreien Natriumacetats im offenen Gefäß im Ölbad langsam auf 160° erhitzt, dann ein Kühlrohr aufgesetzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und Luft durch die siedende Flüssigkeit geleitet, bis diese fast farblos geworden ist. Man filtriert vom Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und Äther, kocht ihn 1 Stunde lang mit 300 Teilen Aceton aus und krystallisiert ihn aus siedendem Nitrobenzol. Orangerote Nadeln, unlöslich in den tiefsiedenden Mitteln, auch Eisessig, Xylol, Cumol.

•Für die Analyse wurde der Farbstoff bei 200° getrocknet.

0.1125 g Substanz: 0.3439 g CO<sub>2</sub>, 0.0433 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>38</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
C .....	83.37	84.42
H .....	4.30	3.73

Der Farbstoff gibt mit Natriumhydrosulfit und verdünnter Natronlauge eine gelbrote Küpe mit violetterm Stich, die ungebeizte Baumwolle gelb anfärbt. Beim Verhängen, rascher mit Hypochloritlösung, erhält man ein leuchtendes Gelbrot mit eigenartigem lachsroten Stiche. Die Färbungen sind gegenüber Chemikalien außerordentlich beständig, aber weniger lichtbeständig als jene mit Pyranthron.

Verschmilzt man das 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon mit Ätzkali allein bei 320 bis 340°, so entsteht ein Küpenfarbstoff, den wir nicht weiter untersucht haben, der ein schönes reines Silbergrau färbt.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Chem. Zeit., 79, 1191 (1905); vgl. auch B. A. S. F., D. R. P. 199756 (M. H. Isler); R. Bohn, Berl. Ber., 43, 1001 (1910).

<sup>2</sup> Vgl. das analoge Verhalten des 2-Methylanthrachinons, das einen graubraunen Farbstoff gibt. Literatur in der vorangehenden Fußnote.



## IV. 3-Methyl-2, 9(N)-indoloanthron.

## 3-Methyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon (Formel VII).

Die Nitrierung des 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinons bot einige Schwierigkeiten, da weder mit Salpetersäure allein noch mit Salpeter-Schwefelsäure oder Eisessig-Salpetersäure einheitliche Verbindungen erhalten werden konnten. Das liegt zum Teile daran, daß zugleich mit der Nitrierung leicht Oxydation eintritt, unter Bildung alkalilöslicher Nitrooxykörper.

Will man eine reine Verbindung erhalten, so sind folgende in zahlreichen Versuchen festgestellte, dem Orton'schen Nitrierverfahren<sup>1</sup> nachgebildete Nitrierbedingungen genau einzuhalten. Man versetzt 45 cm<sup>3</sup> entfärbte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52 bei 0° mit einer eisgekühlten Mischung von 36 cm<sup>3</sup> Eisessig und 9 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, versetzt mit etwas Harnstoff und trägt nun 3 g fein gepulvertes 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon innerhalb 1 Minute ein (Temperatur 2°). Das 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon geht alsbald ohne merkliche Temperaturerhöhung in Lösung. Nach etwa 8 Minuten gießt man in Wasser ein, filtriert vom Niederschlag, wäscht diesen mit Sodalösung und Wasser und krystallisiert ihn aus Eisessig. Man erhält gelbbraune, einheitliche, auch in siedender Natronlauge unlösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 248 bis 251°.

I. 0.1123 g Substanz: 0.2938 g CO<sub>2</sub>; 0.0398 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.2600 g Substanz: 9.7 cm<sup>3</sup> N (17.5°, 762 mm).

In 100 Teilen:

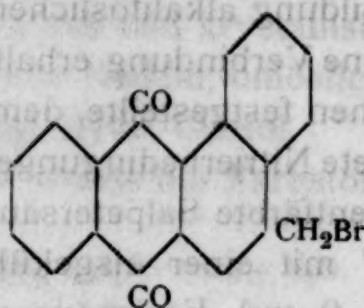
	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N
C .....	71.35	71.92
H .....	3.96	3.47
N .....	4.40	4.42

<sup>1</sup> Berl. Ber., 40, 370 (1907).



Wird 3-Methyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon reduziert, so erhält man nicht die entsprechende Aminoverbindung. Sie entsteht wohl, aber als nicht faßbares Zwischenprodukt, denn die Aminogruppe reagiert sofort mit dem benachbarten Ketoncarbonyl unter Wasseraustritt und es resultiert das unten beschriebene 3-Methyl-2,9-(N)-indoloanthron oder, da die Reduktion leicht weiter geht, dessen Dihydroderivat.

### 3-Bromomethyl-1,2-benzanthrachinon.



6.9 g 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon werden mit 194  $\text{cm}^3$  Eisessig und 6.5  $\text{cm}^3$  Brom nach Zusatz von etwas Jod und Eisen 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei beträchtliche Mengen Bromwasserstoff entweichen. Nach dem Erkalten scheiden sich gelbgrüne Krystalle ab, die nach nochmaliger Krystallisation aus Eisessig bei 219 bis 221° schmelzen.

0.1644 g Substanz: 0.0919 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$
Br.....	23.79	22.78

Die Verbindung enthält das Brom in sehr loser Bindung und gibt es schon beim Behandeln mit siedendem verdünntem, methyllkoholischem Kali während 1 Minute zum größten Teil ab. Mit alkoholischem Kali bei 150 bis 170° verschmolzen, liefert sie, wie das nichtgebromte 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon, Dibenzanthraflavon (siehe oben). Die Farbstoffbildung beginnt hier schon bei 140 bis 145°. Aus diesen zwei Umständen ist zu schließen, daß das Brom weder

in dem angegliederten Ringe<sup>1</sup> noch im Anthrachinonkern selbst, sondern im Methyl sitzt. Das erklärt auch den unten mitzuteilenden Verlauf der Nitrierung des Bromkörpers, wobei die Nitrogruppe an dieselbe Stelle tritt wie im nichtbromierten 3-Methyl-1, 2-dibenzanthrachinon.

Werden 0.5 g 3-Methyl-1, 2-dibenzanthrachinon mit 2.5 cm<sup>3</sup> Brom 6 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt, so entsteht ein von uns nicht näher untersuchtes

**Pentabrom-3-methyl-1, 2-dibenzanthrachinon,**

das nach dem Waschen mit Bisulfitlösung und Wasser ein gelbes Pulver darstellt.

Für die Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

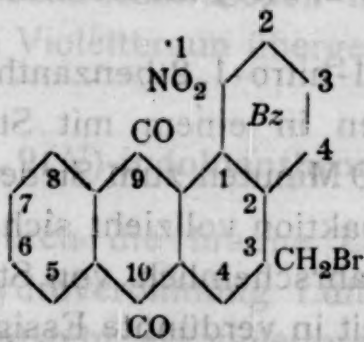
0.1404 g Substanz: 0.1991 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>
Br.....	60.34	59.96

Dieses Pentabrom-3-methyl-1, 2-benzanthrachinon gibt eine rote Küpe mit schwacher Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser. Durch Auswaschen und Verhängen wird die Färbung gelbbraun. Mit Kalihydrat mit oder ohne Alkohol verschmolzen, gibt es keinen anthraflavonartigen Farbstoff wie die Monobromverbindung, sondern eine alkalilösliche Carbonsäure, woraus zu schließen ist, daß es die Gruppe —CBr<sub>3</sub> enthält.

**3-Bromomethyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon.**



Die Nitrierung des 3-Bromomethyl-1, 2-benzanthrachinons wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei der nicht-

<sup>1</sup> Halogensubstituierte Naphthaline sind bekanntlich gegen siedendes alkoholisches Kali beständig.



bromierten Verbindung. In eine bei 0° bereitete Mischung von 7.5 cm<sup>3</sup> entfärbter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52 mit 6 cm<sup>3</sup> Eisessig, 1.5 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und etwas Harnstoff trägt man 0.5 g 3-Bromomethyl-1,2-benzanthrachinon ein und stellt, da bei 0° nur teilweise Lösung erfolgt, etwa 45 Minuten bei Zimmertemperatur (18°) hin, wonach alles in Lösung gegangen ist. Der durch Wasser gefällte gelbe, in Natronlauge unlösliche Niederschlag wird aus Eisessig krystallisiert. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung und vorheriger Sinterung von 215 bis 225°.

0.1330 g Substanz: 0.0633 g Ag Br.

0.2106 g Substanz: 6.8 cm<sup>3</sup> N (22°, 762 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> NBr
N .....	3.74	3.54
Br .....	20.12	20.19

Bei der Reduktion verhält sich die Verbindung wie das 3-Methyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon, d. h. sie liefert ein Derivat des 2,9(N)-Indoloanthrons, sie muß also die Nitrogruppe, beziehungsweise den Stickstoff wie die letztgenannten in Stellung Bz-1 enthalten (vgl. den theoretischen Teil).

### 3-Methyl-O, N-dihydro-2,9(N)-indoloanthron (Formel IX).

1 g 3-Methyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon und 5 g Phenylhydrazin werden in einem mit Steigrohr versehenen kleinen Kolben 5 bis 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Die schon bei 75° einsetzende Reaktion vollzieht sich unter Entwicklung von Ammoniak und wahrscheinlich von Stickstoff. Man gießt die erkaltete Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure, filtriert vom grünen Niederschlag ab und wäscht diesen mit Wasser aus. In krystallinem Zustande konnte die Verbindung nicht erhalten werden. Für die Analyse wurde daher das Rohprodukt nach dem Trocknen im Vakuum benutzt.



0.1586 g Substanz: 0.4850 g CO<sub>2</sub>, 0.0757 g H<sub>2</sub>O.

0.1439 g Substanz: 6.3 cm<sup>3</sup> N (18.5°, 766 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> ON
C .....	83.40	84.09
H .....	5.34	4.83
N .....	5.17	5.18

Die Verbindung löst sich in der Kälte wenig in Alkohol ziemlich leicht in Äther, in der Hitze leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz. Die Fluoreszenz dieser Lösungen weist darauf hin, daß die Verbindung jedenfalls zum Teil in der Amidophenolform darin enthalten ist.<sup>1</sup> Die Verschiedenheit in der Farbe der reinen Verbindung (grün) und ihrer Lösungen (braun) dürfte auf die Bildung loser Additionsprodukte mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sein.

In verdünnter Salzsäure löst sie sich schwer mit roter Farbe, in Natronlauge mit brauner Farbe und wird in dieser Lösung an der Luft leicht zu dem im folgenden beschriebenen braunen 3-Methyl-2, 9(N)-indoloanthron oxydiert. Diese Oxydation vollzieht sich auch, aber sehr langsam an der freien trockenen Verbindung.

Die braune alkalische Lösung zeigt die Eigenschaften einer schwachen Farbstoffküpe. Sie färbt ungebeizte Baumwolle braun, das beim Auswaschen in olivgrün (Hydrolyse), beim Verhängen in Violettbraun übergeht (Oxydation).

### 3-Methyl-2, 9(N)-indoloanthron (Formel VIII).

Leitet man durch die braune Lösung der vorstehend beschriebenen Dihydroverbindung Luft, so wird die Lösung entfärbt und es entsteht ein violettbrauner Niederschlag, der, ausgewaschen und getrocknet, unter dem Mikroskop krystallines

<sup>1</sup> Vgl. das Fluoreszenzverhalten der Lösungen von Anthrahydrochinon und Oxanthron. K. H. Meyer, A., 379, 37 (1911).

Aussehen zeigt. Der Körper löst sich in den meisten organischen Mitteln schwer mit brauner Farbe ohne Fluoreszenz, läßt sich aber nicht umkrystallisieren, da er sich zu leicht polymerisiert. Er wurde daher gleichfalls als Rohprodukt, nach dem Trocknen bei  $120^{\circ}$ , analysiert. Bei gewöhnlicher Temperatur hält er selbst im Vakuum hartnäckig Wasser zurück.

0.1463 g Substanz: 0.4518 g  $\text{CO}_2$ , 0.0609 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1517 g Substanz: 7.0  $\text{cm}^3$  N ( $21^{\circ}$ , 757 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{ON}$
C .....	84.23	84.72
H .....	4.66	4.12
N .....	5.34	5.22

Die Verbindung ist bei  $360^{\circ}$  noch nicht geschmolzen, wird aber wahrscheinlich schon weit unterhalb dieser Temperatur polymerisiert.

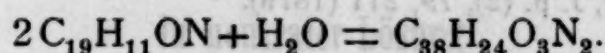
Ihre bemerkenswerteste Eigenschaft ist ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin. Sie reagiert damit im Gegensatz zu Anthrachinon und seinen sonstigen Derivaten sofort bei gewöhnlicher Temperatur wie Benzochinon unter heftiger Entwicklung von Stickstoff und wird zu 3-Methyl-O, N-dihydro-2,9(N)-indoloanthron reduziert, das beim Eingießen der phenylhydrazinischen Lösung in verdünnte Essigsäure als grüner Niederschlag ausfällt. Sie wirkt ferner oxydierend auf kalte schweflige Säure (rasch) und auf kalte Jodwasserstoffsäure (langsam), bläut aber Guajak-Harzlösung nicht. Dagegen färbt sie eine alkoholische Hämatoxylinlösung langsam schwach rot, etwa wie o-Napththochinon. Das angeführte Dihydroderivat erhält man am einfachsten, wenn man die Verbindung mit Natriumhydrosulfit alkalisch reduziert; es entsteht die oben erwähnte braune Küpe mit den angegebenen färbischen Eigenschaften. Durch Eintragen dieser Küpe in verdünnte Essigsäure erhält man gleichfalls die grünen Flocken des 3-Methyl-O, N-dihydro-2,9(N)-indoloanthrons.



Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das 3-Methyl-2, 9(*N*)-indoloanthron ferner gegenüber gewissen (wasserhaltigen) Lösungsmitteln, wie Eisessig, Äthyl- und Amylalkohol. Es gibt damit braunrote Lösungen, die nach kurzem Erhitzen hellbraun bis fast farblos werden, indem sie gleichzeitig einen schwarzen Niederschlag ausscheiden. Diese schwarze Verbindung ist ein

**Polymerisationsprodukt  $C_{38}H_{24}O_3N_2$ ,**

entstanden nach der Gleichung



Zu seiner Darstellung erhitzt man am besten 1 Teil 3-Methyl-2, 9(*N*)-indoloanthron mit 50 Teilen Eisessig eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden, läßt erkalten, filtriert und trocknet bei 130°.

0.1567 g Substanz: 0.4703 g  $CO_2$ , 0.0613 g  $H_2O$ .

0.1597 g Substanz: 0.4774 g  $CO_2$ , 0.0619 g  $H_2O$ .

0.1483 g Substanz: 6.59  $cm^3$  N (18.5°, 753 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{38}H_{24}O_3N_2$
	I	II	
C .....	81.85	81.53	81.98
H .....	4.38	4.34	4.35
N .....	5.44	—	5.04

Das Polymerisationsprodukt verhält sich Reagenzien gegenüber wie das Monomere und erinnert in dieser Hinsicht an die Polymerisationsprodukte der nicht *N*-phenylierten Fuchsonimine. So reagiert es mit Phenylhydrazin und mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge mit derselben Leichtigkeit und in derselben Weise wie 3-Methyl-2, 9(*N*)-indoloanthron.

Dunkle, fast schwarze Produkte, die nach ihrem Verhalten den verstehend beschriebenen Verbindungen der Methylindoloanthronreihe wahrscheinlich nahe stehen, erhält man aus 3-Methyl-*Bz*-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon durch Erhitzen mit



den für die Reduktion von Nitroanthrachinonen üblichen Reduktionsmitteln, wie Schwefelnatrium und Schwefelammon, ferner durch Elektroreduktion in saurer Lösung bei 95 bis 100° nach der Vorschrift von Möller<sup>1</sup> oder durch Erhitzen mit Ammoniak auf 120 bis 130° und 195°.<sup>2</sup>

Produkte derselben Art entstehen auch aus 3-Bromomethyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon mit Natrium- und Ammoniumsulfid.

<sup>1</sup> Z. f. Elektrochem., 7, 741, 797 (1900 bis 1901).

<sup>2</sup> v. Perger, J. p. (2), 19, 211 (1879).

## Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

### V.

### Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung.

#### 1. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Beschäftigt mit der Untersuchung des Einflusses der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Radiums auf eine Reihe von chemischen Reaktionen, erschien es mir wünschenswert, auch über die Wirkung dieser Strahlen auf den Zerfall, beziehungsweise die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen eine Reihe von Messungen anzustellen. Ist es doch aus den Arbeiten von Thenard, Tammann,<sup>1</sup> Spring<sup>2</sup> u. a. bekannt, daß die Geschwindigkeit der spontanen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds schon von der Größe und Natur des Reaktionsgefäßes, der Grenzfläche Gas—Flüssigkeit und von spurenhafte Verunreinigungen mit Mangan und anderen Katalysatoren abhängt.

Im Jahre 1904 konnte Fenton<sup>3</sup> zeigen, daß der Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds durch die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Radiums beschleunigt wird, und zwar sowohl in paraffinierten als auch in nicht paraffinierten Gefäßen. Er arbeitete bei Lichtabschluß,

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 4, 441.

<sup>2</sup> Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3), 30, 32 (1895); vgl. ferner Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschr. für physik. Chemie, 31, 258.

<sup>3</sup> Proc. Cambr. Philos. Soc., 12, 424 (1904).



jedoch nicht bei konstanter Temperatur und nur mit einem Radiumpräparat — etwa 50 mg Bromid — so daß über die Abhängigkeit der zersetzenden Wirkung von der Radiummenge nichts bekannt war.

Fenton verdünnte Merck'sches Perhydrol auf die gewünschte Konzentration (etwa 0.2 Mole im Liter) und füllte mit dieser Lösung zwei gleiche Flaschen, von denen eine direkt über und nahezu in Berührung mit den erwähnten 50 mg Radiumbromid aufgestellt wurde. Alle 24 Stunden wurden je 5 cm<sup>3</sup> herauspipettiert und mit einer 0.0030 g Kaliumpermanganat im Kubikzentimeter enthaltenden Lösung titriert. Es wird dann nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

berechnet. Dabei bedeuten  $a$  die ursprünglich,  $x$  die nach  $t$  Stunden verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung. Zum Vergleich diene, daß er im paraffinierten Gefäß ein Ansteigen der Konstanten innerhalb 168 Stunden von 0.0013 bis 0.0030 bei dem Versuch mit Radium, ein Ansteigen von 0.0008 bis 0.0016 in der gleichen Zeit bei dem Blindversuch findet. Im nicht paraffinierten Gefäße findet er unregelmäßige Schwankungen in ungefähr der gleichen Zeit um einen Mittelwert von zirka 0.0020 im Versuche mit Radium, während der entsprechende Blindversuch den Mittelwert 0.0010 ergeben würde.

Unter dem Einflusse der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen seiner 50 mg RaBr<sub>2</sub> findet also Fenton sowohl in paraffinierten als auch in nicht paraffinierten Gefäßen eine Verdopplung der Geschwindigkeitskonstante. Eine erhebliche Verzögerung der Zersetzung durch die Paraffinierung ist übrigens weder bei dem Versuche mit Radium noch bei dem blinden Versuche zu konstatieren.

Auch Kornél v. Kőrösy<sup>1</sup> konnte eine Beschleunigung des Zerfalles von Wasserstoffsuperoxyd durch Radiumstrahlen beobachten, wenn auch die Wirkung entsprechend der Schwäche seines Präparats nicht sehr bedeutend war. Auch er arbeitete nicht bei konstanter Temperatur. Seine Lösungen (5%) be-

<sup>1</sup> Pflüger's Archiv d. Physiol., 137, 123 (1910).



fanden sich in Glasschalen, unmittelbar darüber 15 mg Radiumbromid durch Glimmer verschlossen. Die Versuche wurden im Dunkelmzimmer ausgeführt. Die Konzentrationen der beiden Lösungen waren nach 4 Tagen 2.9% für die bestrahlte, 3.5 für die nicht bestrahlte, nach 5 Tagen 1.4 und 1.7. Daraus lassen sich für Zeit in Stunden und Brigg'sche Logarithmen die nachstehenden monomolekularen Konstanten berechnen:

	Bestrahlt	Nicht bestrahlt
$k$ . . . . .	0.0025	0.0016
	0.0046	0.0039

Die Geschwindigkeitsvermehrung ist also dem schwächeren Präparat entsprechend geringer als bei Fenton. Doch sind die Versuche bei der so verschiedenen Versuchsanordnung nicht gut miteinander vergleichbar.

Im nachstehenden seien die von mir ausgeführten Versuche zunächst angeführt.

## I. Über die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung.

### Versuchsanordnung.

Die kleinen, mit den Radium-Bariumchloridpräparaten gefüllten Glasfläschchen, wie sie vom k. k. Arbeitsministerium geliefert werden, wurden in Eproutetten eingeschmolzen und diese in Pulvergläser von etwa 200 cm<sup>3</sup> Inhalt (5.5 cm Durchmesser und zirka 8 cm Höhe), die mit Wasserstoffsperoxydlösungen — erhalten durch Verdünnen von Merck'schem Perhydrol — gefüllt waren, gestellt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben von je 10 cm<sup>3</sup> entnommen und mit einer 0.0993-normalen Kaliumpermanganatlösung, deren Titer öfters kontrolliert wurde, titriert. Die Versuche wurden entweder im nicht verdunkelten Zimmer (wo in den nachstehenden Tabellen nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt ist)<sup>1</sup> im Thermostaten bei 25° ausgeführt oder im Keller (13 bis 15°) in verschlossenen

<sup>1</sup> Ein Kontrollversuch bei 25° im verdunkelten Zimmer ergab kein merklich verschiedenes Resultat von den im Lichte gewonnenen Werten.

Schränken. Daneben wurden stets auch blinde Versuche in gleichen Gefäßen angestellt. Wegen des bereits eingangs erwähnten sehr großen Einflusses von minimalen Verunreinigungen usw. auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds wurden die Präparate öfters vertauscht, auch ließ ich Versuchsanordnungen, in denen sich vorher ein Präparat befunden hatte, öfters blind laufen, während umgekehrt bei Versuchen, die vorher blind gelaufen waren, von Zeit zu Zeit Radiumpräparate eingestellt wurden. Auf diese Weise wurde der Einfluß von etwaigen zufälligen Verunreinigungen und vom jeweiligen Füllungsstand der Gefäße möglichst vermieden.

Es wurden sowohl Versuche in paraffinierten als auch in nicht paraffinierten Gefäßen ausgeführt. Von einer Paraffinierung der mit den Präparaten gefüllten Eproutetten wurde, wo nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt wird, abgesehen, zumal die Oberfläche dieser Eproutetten fünf- bis achtmal kleiner war als die paraffinierte Glaswand des Reaktionsgefäßes. Auch waren, wenigstens in nicht paraffinierten Glasgefäßen, leere, zugeschmolzene Eproutetten bei Blindversuchen hineingelegt worden, ohne daß man eine Änderung der Zersetzungsgeschwindigkeit hätte wahrnehmen können.

Die nachstehend angeführten Radiumpräparate gelangten bei den von mir ausgeführten Versuchen zur Verwendung.

Präparat Nr.	Gewichte in Milligramm		
	$\text{Ra Cl}_2 + \text{Ba Cl}_2$	Radiummetall nach der $\gamma$ -Strahlenmethode bezogen auf „Kopf“	Ungefährer wirklicher Gehalt an $\text{Ra Cl}_2$
7	840.5	80.2	89
10	1753	20.6	23
12	1720	20.1	22
19	455.6	144	160
18	354	94.9	106

Die Bedeutung der Buchstaben in den folgenden Tabellen ist die gleiche wie bei den eingangs erwähnten Versuchen von Fenton ( $t$  in Stunden).



## A. Nicht paraffinierte Gefäße.

## I. Versuchstemperatur 25°.

Tabelle 1.

 $a = 39.75$ , entsprechend  $6.71 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
23.5 <sup>h</sup>	31.5	0.0043	Mit Präparat Nr. 7.
47.1	24.5	0.0045	
70.4	18.2	0.0048	
			Präparat entfernt.
24.1	16.5	0.0018	} blind.
48.3	15.2	0.0016	
			Präparat Nr. 7 wieder eingeführt.
25.3	11.6	0.0046	
			Präparat Nr. 7 entfernt, Nr. 10 eingeführt.
24.0	10.2	0.0023	
46.8	8.9	0.0025	
			Präparat entfernt.
25.0	8.8	0.0002	blind.
			Präparat Nr. 7 eingeführt.
22.2	6.55	0.0058	
48.2	4.40	0.0062	
70.0	2.80	0.0071	
120	1.25	0.0071	
215	0.3	0.0068	
311	0.15	0.0057	
386	0.05 <sup>1</sup>	0.0058	

<sup>1</sup> Verbrauch für  $30 \text{ cm}^3$  Lösung  $0.15 \text{ cm}^3$  der erwähnten Permanganatlösung, entsprechend einem Gehalte von  $0.0084 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.



Tabelle 2.

$a = 39.75$ , entsprechend  $6.71 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
23.5	36.2	0.0017	} blind. Präparat Nr. 7 eingeführt.
47.1	32.8	0.0018	
70.4	30.0	0.0017	
24.1	22.35	0.0053	} blind. Präparat Nr. 10 eingeführt.
48.3	16.1	0.0056	
25.3	14.2	0.0022	} blind. Präparat entfernt.
49.4	12.05	0.0025	
22.8	9.9	0.0037	
48.0	8.2	0.0035	} blind. Präparat entfernt.
24.0	7.55	0.0015	
48	6.50	0.0021	
70	5.80	0.0021	} blind.
120	4.05	0.0026	
215	2.0	0.0029	
311	0.85	0.0032	

Tabelle 3.

$a = 39.45$ , entsprechend  $6.66 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter. Der Versuch wird in einem etwa halb vollen Literkolben ausgeführt.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
46.0	35.8	0.00092	} blind.
46.5	35.7	0.00093	
69.9	33.8	0.00096	
93.1	32.25	0.00094	
116.6	30.8	0.00092	
141.8	29.4	0.00090	
215.4	25.7	0.00086	
287	22.8	0.00083	
358	19.1	0.00088	

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
			Präparat Nr. 12 eingeführt.
48·6	16·1	0·00153	
71·8	14·8	0·00154	
96·5	13·55	0·00155	
168	10·5	0·00155	
216·5	8·4	0·00165	
264	7·1	0·00163	
289	6·3	0·00167	
			Präparat Nr. 12 entfernt, Nr. 19 eingeführt.
25	5·45	0·00252	
48	4·9	0·00227	
101·5	3·65	0·00234	
143·4	2·85	0·00240	
			Präparat entfernt.
71·8	2·55	0·00067	} blind.
145	2·25	0·00071	

II. Versuchstemperatur 13 bis 15°. <sup>1</sup>

Tabelle 4.

 $a = 40·00$ , entsprechend 6·76 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
22·9	39·65	0·00017	} blind.
143	39·0	0·00008	
190	38·0	0·00012	
			14°
			Präparat Nr. 12 eingeführt.
26·2	35·8	0·00099	
49·5	33·6	0·00108	14°
74·2	31·15	0·00116	
			Präparat entfernt.
22·0	30·5	0·00042	} blind.
48·1	29·95	0·00035	
95·0	28·8	0·00036	
214·0	24·6	0·00048	

<sup>1</sup> Die drei Versuchsreihen der Tabellen 4, 5, 6 wurden gleichzeitig ausgeführt.



Tabelle 5.

 $a = 39.75$ , entsprechend  $6.71 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
22.9	38.00	0.00086	Mit Präparat Nr. 10. } $12^\circ$
48.0	36.15	0.00086	
71.6	34.45	0.00087	
119.5	30.9	0.00092	
46.5	26.2	0.00154	Präparat Nr. 12 dazugegeben.
26.4	22.35	0.0026	Präparate Nr. 10 und 12 entfernt, Nr. 7 eingeführt.
49.5	18.75	0.0030	
23.6	18.4	0.00030	Präparat entfernt. blind.
23.3	17.2	0.0013	Präparat Nr. 10 eingeführt.
49	15.45	0.0015	
119.5	12.4	0.0014	} $14 \text{ bis } 16^\circ$
239	6.8	0.0018	
287	5.55	0.0018	
335	4.60	0.0018	
408	3.50	0.0018	
270	2.30	0.00068	Präparat entfernt. $16^\circ$ blind.

Tabelle 6.

 $a = 39.75$ , entsprechend  $6.71 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
22.9	39.55	0.000100	} zirka $12^\circ$ } blind.
48.0	39.3	0.000104	
71.6	39.2	0.000085	
119.5	39.0	0.000070	
192.4	38.2	0.000090	
215.5	37.85	0.000099	} zirka $14^\circ$
23.6	33.05	0.0025	
23.2	32.7	0.00020	Präparat Nr. 7 eingeführt.
49	32.25	0.00022	Präparat entfernt.
120	31.3	0.00020	} blind.
239	28.8	0.00025	
287	27.7	0.00027	
335	26.3	0.00030	
408	25.15	0.00029	



## B. Paraffinierte Gefäße.

Versuchstemperatur 25°.

Tabelle 7.

 $a = 39.05 \text{ cm}^3$ , entsprechend  $6.60 \text{ g H}_2\text{O}_2$ .

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
20.8	31.4	0.0046	Präparat Nr. 7 eingeführt.
52.4	21.9	0.0048	
71.7	17.4	0.0049	
113.2	12.9	0.0043	Präparat entfernt.
71.2	10.4	0.0013	
			blind.
			Präparat Nr. 10 eingeführt.
72.7	7.85	0.0017	
96.2	7.60	0.0014	
118.2	7.25	0.0013	

Tabelle 8.

 $a = 39.05 \text{ cm}^3$ , entsprechend  $6.60 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
20.8	38.3	0.00041	blind.

Tabelle 9.

 $a = 39.05 \text{ cm}^3$ , entsprechend  $6.60 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
			Mit Präparat Nr. 10.
21	35.85	0.0018	
52.4	31.2	0.0019	
71.6	28.05	0.0020	
113.2	23.8	0.0019	

Tabelle 10.

 $a = 19.2 \text{ cm}^3$ , entsprechend  $3.24 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
19.1	18.4	0.00086	blind.
41.0	18.0	0.00068	
113.0	17.4	0.00038	
185.8	17.0	0.00029	

Betrachten wir zunächst die Versuche bei  $25^\circ$ , so finden wir den Unterschied in der Zersetzungsgeschwindigkeit bei paraffinierten und nicht paraffinierten Gefäßen bei den blinden Versuchen nicht unbeträchtlich, bei den unter dem Einflusse der Radiumstrahlen angestellten Versuchen dagegen nicht merklich. Was nun den Einfluß der Stärke des Radiumpräparats auf die Zersetzungsgeschwindigkeit anbelangt, so ergibt sich für  $89 \text{ mg Ra}$  nach Tabelle 1 und 2 anfangs ein Ansteigen der Konstanten von zirka 0.0017 auf 0.0045, also um 0.0028, beziehungsweise von 0.0020 auf 0.0054, also um 0.0034, während am Schluß der Versuche aus den gleichen Tabellen sich eine Zunahme von etwa 0.0024 auf 0.0064, also um 0.0040 ergibt. Im Mittel beträgt demnach die Zunahme der Konstanten 0.0034. Die Konstante ist etwa 2.6mal höher als beim blinden Versuche.

Für das Präparat Nr. 10 ( $23 \text{ mg RaCl}_2$ ) finden wir ein Anwachsen der Konstanten von 0.0016 auf 0.0024 (Tabelle 1), also um 0.0008, beziehungsweise von 0.0024 auf 0.0036 (Tabelle 2), also um 0.0012, im Mittel also um etwa 0.0010 oder auf das 1.5fache. Die Wirkung der Präparate ist somit hier angenähert der Stärke der Präparate proportional: Das 3.9mal stärkere Präparat bewirkt eine 3.4mal stärkere Zunahme der Konstanten. Bei der Versuchsreihe der Tabelle 3, die mit den eben erwähnten wegen der Verschiedenheit des Reaktionsgefäßes nicht direkt vergleichbar ist, wird die Konstante durch  $22 \text{ mg RaCl}_2$  von 0.0009 auf 0.0016, also um 0.0007, oder auf das 1.8fache, durch  $106 \text{ mg RaCl}_2$  von etwa



0·0007 auf 0·0024, also um 0·0017 oder auf das 3·5fache erhöht. Das 4·8mal stärkere Präparat übt also nur eine 2·5mal stärkere Wirkung.

Bei den in paraffinierten Gefäßen ausgeführten Versuchen steigt die Konstante von etwa 0·0004 auf 0·0019, also um 0·0015 oder auf das Fünffache mit 23 mg  $\text{RaCl}_2$ , während 89 mg  $\text{RaCl}_2$  eine Erhöhung auf 0·0047, also um 0·0043 oder auf fast das Zwölfwache bewirken.

Es würde also das viermal stärkere Präparat eine etwa dreimal größere Wirkung ausüben. Allerdings sind hier die Zahlen, namentlich bei den blinden Versuchen, stark schwankend. Zieht man z. B. nur Tabelle 7 in Betracht, so würde sich für 89 mg  $\text{RaCl}_2$  eine Erhöhung von 0·0013 auf 0·0047, also um 0·0034 (ähnlich wie bei den Versuchen in nicht paraffinierten Gefäßen) ergeben, demnach ein Ansteigen der  $k$ -Werte auf das 3·6fache, während bei 23 mg  $\text{RaCl}_2$  nur ein Ansteigen auf höchstens 0·0017, also um 0·0004 oder auf das 1·3fache sich zeigen würde. Das nur viermal stärkere Präparat hätte demnach eine mehr als achtfache Wirkung.

Bei der Betrachtung der bei 13 bis 15° im Dunkeln erhaltenen Versuche fällt zunächst die sehr viel größere relative Wirkung der Radiumstrahlung auf.

■ Es wird bei dem Versuche der Tabelle 4 durch 22 mg  $\text{RaCl}_2$  die Konstante von 0·00012 auf 0·0011, demnach um 0·001 oder auf das Neunfache erhöht. Bei Tabelle 5 unter dem Einfluß von 23 mg  $\text{RaCl}_2$  von 0·0001 (Tabelle 6) auf 0·0009, also um 0·0008, oder ebenfalls auf das Neunfache, beziehungsweise von 0·0003 auf etwa 0·0013 bis 0·0015 oder um 0·001, also ungefähr auf das Fünffache.

Die Präparate Nr. 10 und 12 zusammen (45 mg  $\text{RaCl}_2$ ) bewirken eine Erhöhung von 0·0001 auf 0·0015, also um 0·0014, demnach auf das 15fache (Tabelle 5). Präparat Nr. 7 (89 mg  $\text{RaCl}_2$ ) erhöht die Konstante von etwa 0·0001 auf 0·0025 (Tabelle 6), also um 0·0024 oder auf das 25fache, während nach Tabelle 5 die gleiche Radiummenge eine Erhöhung von 0·0001, beziehungsweise 0·0003 auf 0·0028, demnach um 0·0027, beziehungsweise 0·0025 bewirkt. Die drei Radiummengen, die sich angenähert wie 1:2:4 verhalten,



rufen daher Erhöhungen der Konstanten des Wasserstoffsuperoxydzerfalles hervor, die angenähert im Verhältnis 1:1.4:2.5 stehen.

Eine sehr auffallende Erscheinung zeigt sich ferner bei diesen Versuchen. Es macht nämlich den Eindruck, als ob hier eine Nachwirkung der Strahlen stattfände, da die Reaktionsgeschwindigkeit, nachdem Präparate längere Zeit im Reaktionsgefäße gelegen hatten und wieder entfernt worden waren, wesentlich größer gefunden wurde als anfangs. So steigt die Konstante nach Tabelle 4, nachdem 22 mg  $\text{RaCl}_2$  durch 74 Stunden im Gefäß gelegen waren, von 0.00012 auf 0.0004, also etwa auf das Dreifache, bei der Versuchsreihe der Tabelle 6, nachdem 89 mg  $\text{RaCl}_2$  durch 23.6 Stunden eingewirkt hatten, von 0.0001 auf etwa den doppelten Betrag, bei der Versuchsreihe der Tabelle 5, die gleich mit Radiumpräparat begonnen worden war, ergibt der blinde Versuch 0.0003 und schließlich sogar 0.0007. Bei den Versuchen bei 25° tritt allerdings diese Wirkung zurück. Eine Erklärung für die Nachwirkung dürfte vielleicht in der Einwirkung der Radiumstrahlen auf das Glas des Reaktionsgefäßes zu finden sein. Sind doch nach den Untersuchungen von Bredig u. a. schon spurenweise Verunreinigungen, so z. B. 1 Mol  $\text{MnO}_2$  in  $10^7$  l, imstande, eine sehr starke Beschleunigung des Superoxydzerfalles hervorzurufen.

Die beiden nachstehend angeführten Versuchsreihen zeigen, daß jedenfalls hier schon die Veränderung der Glaswand selbst und nicht bloß die unter dem Einflusse der Strahlung in Lösung gehenden, katalytisch wirkenden Bestandteile eine Rolle spielen. Es wurde nämlich der Verlauf des spontanen Zerfalles des Wasserstoffsuperoxyds einmal in dem gründlich gereinigten Reaktionsgefäße (Nr. 1) vom Versuch der Tabelle 7 und ferner in einem neuen Gefäße (Nr. 2) bei zirka 16° verfolgt.

Es ergibt sich also im alten Gefäß eine wesentlich höhere Geschwindigkeit als im neuen. Der im letzteren gefundene Wert stimmt zumal, wenn man die etwas höhere Versuchstemperatur berücksichtigt, angenähert mit den in den anderen Gefäßen, in denen noch kein Präparat gelegen war, überein.

Das Ansteigen der Konstanten bei den meisten Versuchen dürfte, allerdings in weitaus geringerem Maße, noch einen

anderen Grund haben. Denn es scheint, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Gefäßen, die nur etwa  $\frac{1}{4}$  voll sind, rascher vor sich geht als in vollen. So wurde in einem Versuche, der parallel mit Nr. 2 lief, wo das Reaktionsgefäß aber nur zu  $\frac{1}{4}$  gefüllt war,  $k$  zu 0·00028, 0·00040, 0·00045, im Mittel 0·00038 gefunden. Da nun, wie erwähnt, den Reaktionsgefäßen je 10 cm<sup>3</sup> von Zeit zu Zeit entnommen wurden, kann auch aus diesem Grunde die Reaktionsgeschwindigkeit allmählich zunehmen.

## Nr. 1.

Altes Reaktionsgefäß,<sup>1</sup>  $a = 38\cdot4$ .

$t$	$a-x$	$k$	Versuchstemperatur
Zuletzt mit früherer Lösung gefunden		0·00068	
40·4	36·8	0·00046	zirka 16°
87·2	34·6	0·00052	» 16·5°
160·4	31·0	0·00058	» 16·5°
47·9	28	0·00076	» 17° im Lichte

## Nr. 2.

Neues Reaktionsgefäß,  $a = 38\cdot4$ .

$t$	$a-x$	$k$	Versuchstemperatur
41	38·0	0·00011	zirka 16°
87·5	37·4	0·00016	» 16·5°
28·2	36·7	0·00029	zirka 16·5° im Lichte
72·6	35·7	0·00028	» 17° » »

Auffallend ist ferner der sehr geringe Temperaturkoeffizient der Radiumwirkung im Gegensatze zu dem sehr großen Temperatureinfluß bei den blinden Versuchen.

Man findet nämlich:

Milligramm RaCl <sub>2</sub>	Erhöhung der $k$ -Werte		Temperaturkoeffizient
	13 bis 15°	25°	
89	0·0024—0·0027	0·0034	1·3
22—23 <sup>2</sup>	0·0009	0·0010	1·1

<sup>1</sup> Das Gefäß war nur ganz wenig gebräunt.

<sup>2</sup> Fenton findet mit 50 mg Bromid bei Zimmertemperatur im Dunkeln 0·001 etwa.



Im Mittel ergibt sich also eine Erhöhung des Einflusses auf die  $k$ -Werte um etwa 1·2, also der für photochemische Reaktionen normale Temperaturkoeffizient.

Sehr groß ist, wie bereits erwähnt, der Temperaturkoeffizient bei der spontanen Zersetzung. Es wird bei 25° eine bis zu 20mal größere Reaktionsgeschwindigkeit als bei 13 bis 15° beobachtet. Allerdings dürfte hier auch die Lichtwirkung eine Rolle spielen, wie Versuch Nr. 2 zu zeigen scheint. Auch wurde in einem Parallelversuch zu Nr. 2, aber im Lichte, bei zirka 16 bis 17°  $k = 0\cdot0008$  im nicht paraffinierten und  $k = 0\cdot0005$  im paraffinierten Glasgefäße gefunden. Auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch kolloidales Platin hat Licht nach den Bredig'schen Angaben allerdings keine Wirkung. Aus seinen (im Lichte) ausgeführten blinden Versuchen habe ich die nachstehenden Zahlen berechnet.

Temperatur	$k$ für Zeit in Stunden und Brigg'sche Logarithmen	Äußerste Werte der $k$
25°	0·0010	0·0005—0·0016
45	0·008	0·0042—0·0094
65	0·06	0·0047—0·0078
85	0·24	0·18 —0·26

Daraus würde sich also durch eine Temperaturerhöhung von 13 bis 15° auf 25° nur eine Erhöhung der Konstanten auf das Drei- bis Vierfache erwarten lassen.

## II. Über die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung.

Bereits Kernbaum<sup>1</sup> hat die Beobachtung gemacht, daß sich unter dem Einflusse von durchdringender Radiumstrahlung Wasserstoffsuperoxyd bildet. Daß dieser Betrag jedenfalls nicht groß sein konnte, zeigte der Versuch der Tabelle 1 (nicht paraffinierte Gefäße), wo unter dem Einflusse von 89 mg Radium-

<sup>1</sup> Le Radium, 1910, 242.



chlorid die Wasserstoffsuperoxydmenge von ursprünglich 6.7 g auf 0.008 g im Liter gesunken war.

Doch wollte ich auch Versuche über die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds direkt anstellen. Zu diesem Behufe wurde das gewöhnliche destillierte Wasser zuerst mit Kaliumpermanganat, dann nochmals destilliert, immer mit Benützung von Zinnkühlern. Mit diesem Wasser wurden die eingangs erwähnten Reaktionsgefäße gefüllt, die Präparate Nr. 7 und 19 hineingelegt (175 mg Radiummetall auf Kopf bezogen) und so viel Salzsäure zugesetzt, bis die Lösung 0.0008 normal war. Nach 46 Stunden verbrauchten die 180 cm<sup>3</sup> Lösung 0.1 cm<sup>3</sup> 0.1 normaler Kaliumpermanganatlösung, entsprechend einer Bildung von 0.00017 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Bei einem zweiten Versuche wurden die Präparate Nr. 18 und 19 zusammen (239 mg Radiummetall) verwendet, nach 48.5 Stunden betrug der Verbrauch für gleichfalls 180 cm<sup>3</sup> 0.3 cm<sup>3</sup> 0.02 normale Permanganatlösung, entsprechend 0.0001 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, und bei einem dritten Versuche, bei dem ebenfalls die Präparate Nr. 18 und 19 verwendet wurden, betrug der Verbrauch 0.4 cm<sup>3</sup> der 0.02 normalen Permanganatlösung, entsprechend 0.00013 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dieser und der Versuch Nr. 2 wurden in neutralen Lösungen ausgeführt. Der Versuch Nr. 2 wurde im Dunkelmzimmer, die beiden anderen wurden im Lichte ausgeführt. Da die Bildungswärme des Wasserstoffsuperoxyds 23.000 Kalorien pro Grammolekül beträgt, würde bei Versuch Nr. 1 nur  $\frac{1}{8000}$  der vom Radium ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung) ausgestrahlten Energie chemisch ausgenützt worden sein und nimmt man mit M. Curie an, daß ähnlich wie bei den Versuchen von Kernbaum nur 1%, entsprechend der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung überhaupt verfügbar ist, so würde die Ausbeute davon  $\frac{1}{80}$  betragen, während M. Curie durch eine analoge Rechnung für die Versuche von Kernbaum  $\frac{1}{100}$  von diesem verfügbaren Prozente findet. Bei den Versuchen Nr. 2 und 3 wäre die Ausbeute ungefähr ebenso groß wie die bei den Kernbaum'schen Versuchen.

Diese Überschlagsrechnung hat naturgemäß nur qualitative Bedeutung, da die Absorption der Strahlung hier nicht genau bekannt ist, auch nicht welcher Bruchteil der verfügbaren

Strahlung im Reaktionsraum absorbiert wird und in welchem Betrage demnach durch Vergrößerung des Reaktionsraumes die Ausbeute verbessert werden würde.

#### Zusammenfassung.

Es wird der Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd bei 25° sowohl in paraffinierten als auch in nicht paraffinierten Gefäßen und bei 13 bis 15° in nicht paraffinierten Glasgefäßen gemessen und die Geschwindigkeit der Reaktion als wenigstens angenähert nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechenbar gefunden.

Es wird gezeigt, daß der Einfluß mit wachsender Stärke des Präparats wächst, jedoch langsamer als die Stärke.

Es wird zumal bei den Versuchen bei 13 bis 15° eine eigentümliche Nachwirkung der Bestrahlung beobachtet und wenigstens zum Teil auf Veränderung der Wände des Reaktionsgefäßes durch die Bestrahlung zurückgeführt.

Der Temperaturkoeffizient des Strahleneinflusses wird ähnlich wie bei photochemischen Reaktionen zu etwa 1.2 gefunden.

Es kann die Angabe von Kernbaum, daß unter dem Einflusse der durchdringenden Strahlung auch Wasserstoffsuperoxydbildung stattfindet, bestätigt werden.

Von der Gesamtenergie der Radiummenge wird dazu etwa  $\frac{1}{8000}$  von der verfügbaren Energie etwa  $\frac{1}{80}$  ausgenützt.



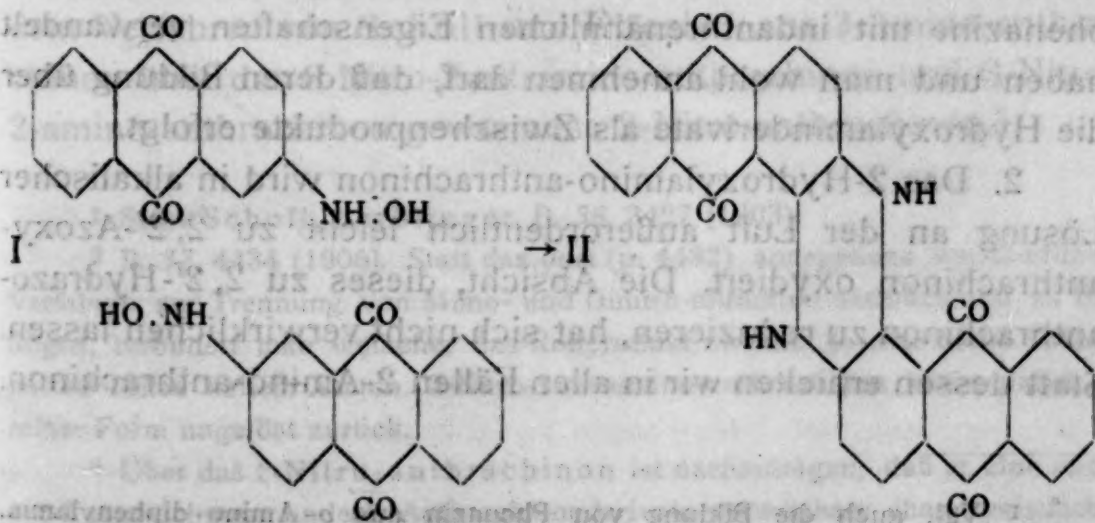
# Einige Betrachtungen über den Verlauf der Indanthrenschmelze des 2-Amino-anthrachinons und Versuche über 2-Hydroxylamino- und 2,2'-Azoxy-anthrachinon

von  
R. Scholl und Fritz Eberle.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

Die folgenden Versuche wurden angestellt in der Absicht, einige Voraussichten über den Bildungsvorgang des Indanthrens in der Kalischmelze des 2-Amino-anthrachinons auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen. Das 2-Amino-anthrachinon wird bei dieser Reaktion oxydiert und es erschien uns nicht ausgeschlossen, daß sich dabei u. a. folgende Vorgänge abspielen.

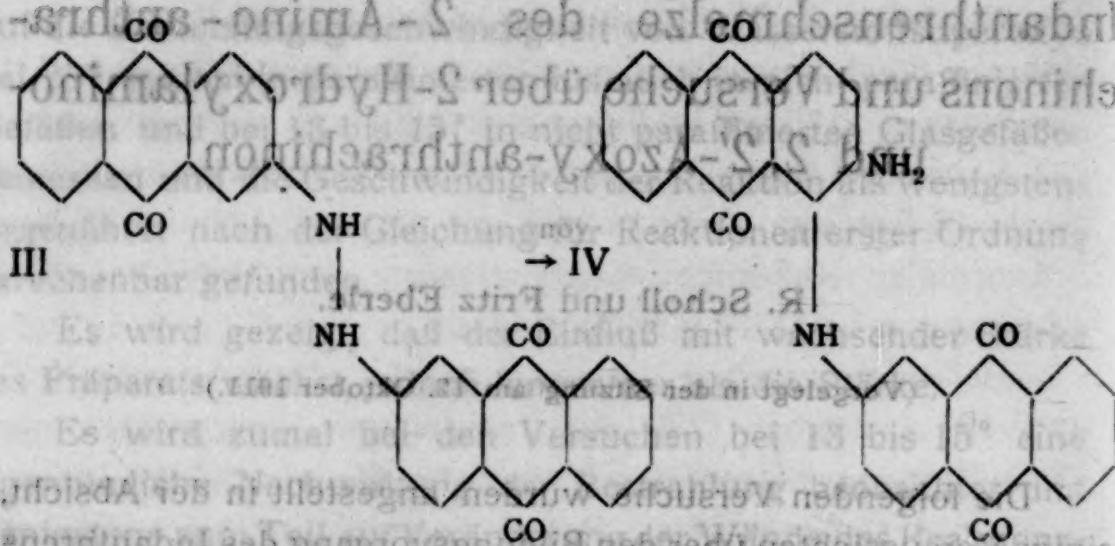
1. Das 2-Amino-anthrachinon wird in der Schmelze zunächst zu 2-Hydroxylamino-anthrachinon (I) oxydiert, welches dann unter Wasserverlust in Indanthren (II) übergeht.



2. Das 2-Amino-anthrachinon wird zunächst zu 2,2'-Hydrazo-anthrachinon (III) oxydiert; dieses verwandelt



sich durch Semidinumlagerung in 2-Amino-1,2'-dianthrachinonylamin (IV) und letzteres wird in derselben Weise, wie von dem nur unwesentlich verschiedenen 1-Amino-2,1'-dianthrachinonylamin durch eine Patentanmeldung F. 30953 der Elberfelder Farbenfabriken neuerdings bekannt geworden ist,<sup>1</sup> zu Indanthren oxydiert.



Das Ergebnis unserer Versuche ist folgendes:

1. 2-Hydroxylamino-anthrachinon, das wir durch Reduktion des 2-Nitro-anthrachinons, freilich nur in minimaler Ausbeute erhielten, konnten wir durch schmelzendes Ätzkali nicht in Indanthren verwandeln. Es ist das insofern auffallend, als Ullmann und Fodor vor kurzem<sup>2</sup> *o*-Nitranylino-anthrachinone durch Reduktion mittels Schwefelnatriums in Dihydrophenazine mit indanthrenähnlichen Eigenschaften verwandelt haben und man wohl annehmen darf, daß deren Bildung über die Hydroxylaminderivate als Zwischenprodukte erfolgt.

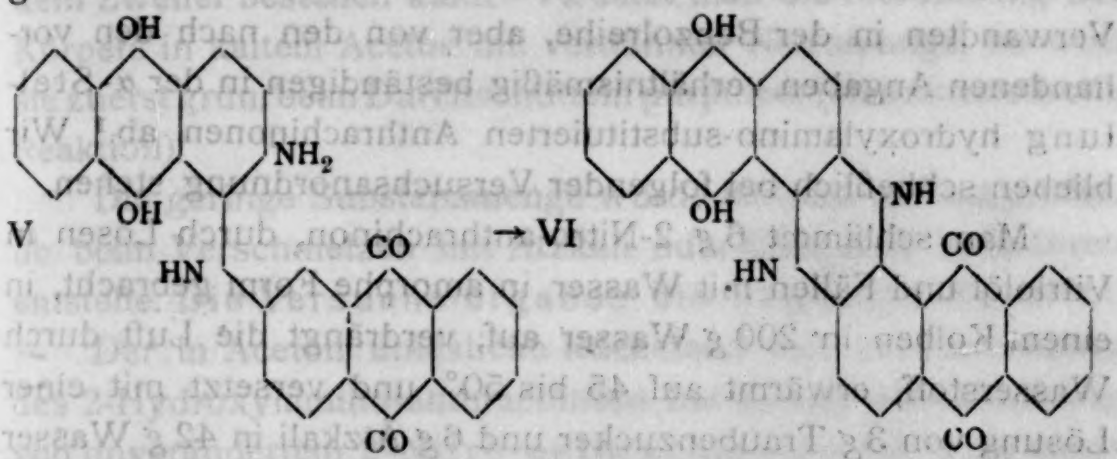
2. Das 2-Hydroxylamino-anthrachinon wird in alkalischer Lösung an der Luft außerordentlich leicht zu 2,2'-Azoxyanthrachinon oxydiert. Die Absicht, dieses zu 2,2'-Hydrazo-anthrachinon zu reduzieren, hat sich nicht verwirklichen lassen. Statt dessen erhielten wir in allen Fällen 2-Amino-anthrachinon.

<sup>1</sup> Vgl. auch die Bildung von Phenazin aus *o*-Amino-diphenylamin. O. Fischer und Heiler, B. 26, 383 (1893); O. Fischer und Jonas, B. 27, 2780 (1894).

<sup>2</sup> A. 380, 324 (1911).

Die zweite Möglichkeit betreffend den Bildungsvorgang des Indanthrens haben wir also nicht experimentell prüfen können.

Es bleibt somit bis auf weiteres die einfachste und nächstliegende Annahme bestehen, daß zunächst das 2-Amino-anthrachinon in der Kalischmelze unter Wasserstoffverschiebung in Dihydro-2-amino-1,2'-dianthrachinonylamin (V) und dieses dann unter Wasserstoffverlust in Dihydro-indanthren (VI) übergeht:



dessen Kaliumsalz bekanntlich das Endprodukt der Schmelze darstellt.<sup>1</sup> Diese Darstellung des Reaktionsverlaufes findet gerade in der oben genannten Patentanmeldung F. 30953 eine gute Stütze.

#### Versuche zur Darstellung von 2-Hydroxylamino-anthrachinon (Formel I).

Das Ausgangsmaterial für diese Versuche bildete das nach dem Verfahren von Scholl und Eberle<sup>2</sup> aus 2-Amino-anthrachinon über das 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon und 3-Nitro-2-amino-anthrachinon gewonnene 2-Nitro-anthrachinon.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Siehe Scholl, Berblinger, B. 36, 3427 (1903).

<sup>2</sup> B. 37, 4434 (1905). Statt das dort (p. 4432) angegebene umständliche Verfahren zur Trennung von Mono- und Dinitro-nitramino-anthrachinon zu befolgen, turbiniert man einfacher das Rohprodukt zweimal je eine halbe Stunde mit 10 Teilen kaltem Aceton. 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon bleibt dabei in reiner Form ungelöst zurück.

<sup>3</sup> Über das 2-Nitro-anthrachinon ist nachzutragen, daß es eine auch zur Kennzeichnung anderer Anthrachinonderivate verwertbare charakteristische Aceton-Natronreaktion gibt. Eine sehr verdünnte Lösung desselben in heißem Aceton wird mit wenigen Tropfen verdünnter Natronlauge augenblicklich violett, mit mehr Natronlauge zuerst rötlichviolett, dann dunkelbraunrot.



Die zahlreichen zur Darstellung des 2-Hydroxylamino-anthrachinons angestellten Versuche haben erkennen lassen, daß dieses unter den bisher zur Bereitung von Hydroxylaminderivaten der Anthrachinonreihe benutzten Bedingungen, nämlich Reduktion der Nitroverbindungen mit Natriumsulphhydrat oder Natriumsulfid, Zinnoxidul-Natron, Traubenzucker und Natronlauge, Phenylhydrazin sich außerordentlich leicht verändert. Es weicht in diesem Verhalten zwar nicht von seinen Verwandten in der Benzolreihe, aber von den nach den vorhandenen Angaben verhältnismäßig beständigen in der  $\alpha$ -Stellung hydroxylamino-substituierten Anthrachinonen ab.<sup>1</sup> Wir blieben schließlich bei folgender Versuchsanordnung stehen.

Man schlämmt 6 g 2-Nitro-anthrachinon, durch Lösen in Vitriolöl und Fällen mit Wasser in amorphe Form gebracht, in einem Kolben in 200 g Wasser auf, verdrängt die Luft durch Wasserstoff, erwärmt auf 45 bis 50° und versetzt mit einer Lösung von 3 g Traubenzucker und 6 g Ätzkali in 42 g Wasser und 24 g Alkohol. Die Flüssigkeit wird alsbald dunkelgrün. Man schwenkt unter Einhaltung genannter Temperatur häufig um, läßt nach einer halben Stunde verdünnte Essigsäure zufließen, bis die Flüssigkeit gerade entfärbt ist, saugt von dem braungelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn zunächst auf Ton, dann im Exsikkator. Diesem Produkte wird das 2-Hydroxylamino-anthrachinon durch dreimaliges Behandeln mit je 20 cm<sup>3</sup> kalten Acetons entzogen und durch Abdunsten des Acetons als orangeroter fester Rückstand isoliert. Dieser sintert bei etwa 140° und schmilzt unscharf

<sup>1</sup> R. E. Schmidt, L. Gattermann, B. 29, 2934 (1896); Waeker, B. 35, 666, 3920 (1902). Es ist aus diesem Grunde wahrscheinlich, daß die im folgenden mitgeteilte Arbeitsweise, die sich einer der genannten Methoden anschließt, nicht die günstigsten Bedingungen enthält, man vielmehr beim Arbeiten in neutraler statt alkalischer Flüssigkeit zu besseren Resultaten gelangen wird. Wir haben schon festgestellt, daß 2-Nitro-anthrachinon durch neutrale Reduktionsmittel, wie sie in der Benzolreihe üblich sind, z. B. in siedend wässriger Suspension durch Zinkstaub gleichfalls zum Hydroxylaminkörper reduziert werden kann, haben aber diese Reaktion noch nicht weiter verfolgt. Amalgamiertes Aluminium ist auf 2-Nitro-anthrachinon in alkoholischer Lösung oder ätherischer Suspension ohne Einwirkung.



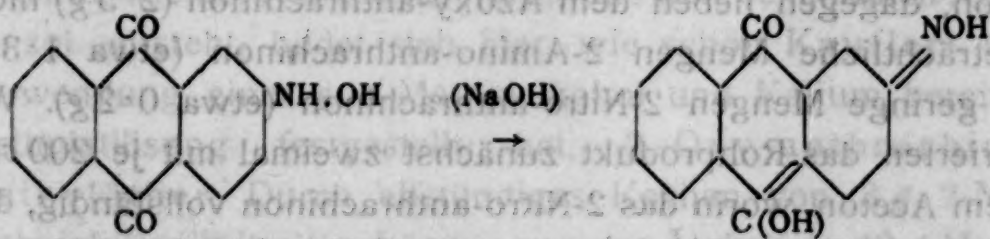
zwischen 158 bis 160°. Eine weitere Reinigung hat infolge der minimalen Ausbeuten nicht vorgenommen werden können — die bei obigem Versuche gewonnene Menge betrug nur einige Hundertstel Gramm. Aus demselben Grunde mußte von der Elementaranalyse Abstand genommen werden.

Das Produkt löst sich intensiv grün in verdünnter Natronlauge, so daß an seiner Natur als Hydroxylamino-anthrachinon kein Zweifel bestehen kann.<sup>1</sup> Versetzt man die rote Lösung des Körpers in kaltem Aceton mit verdünnter Natronlauge, so wird sie zuerst grün, beim Durchschütteln purpurrot (charakteristische Reaktion).

Die geringe Substanzmenge wurde benutzt, um zu prüfen, ob beim Verschmelzen mit Ätzkali oder Chlorzink Indanthren entstehe. Die Versuche ergaben ein negatives Resultat.

Der in Aceton unlösliche Rückstand von der Darstellung des 2-Hydroxylamino-anthrachinons hat sich als eine Mischung von unverändertem 2-Nitro-anthrachinon mit dem bis dahin unbekannten 2,2'-Azoxy-anthrachinon erwiesen, die durch siedenden Eisessig leicht getrennt werden können, da der Azoxykörper darin so gut wie unlöslich ist. Seine Entstehung ist auf die Einwirkung des Hydroxylamino-anthrachinons auf intermediär gebildetes 2-Nitroso-anthrachinon zurückzuführen, obwohl wir dieses nicht direkt nachweisen konnten,<sup>2</sup> und ist zweifellos die Ursache für die kümmerlichen Ausbeuten an 2-Hydroxylamino-anthrachinon.

<sup>1</sup> Es ist indessen erneut zu betonen (vgl. B. 37, 4439, Fußnote [1905]), daß die Hydroxylamino-anthrachinone in diesen gefärbten alkalischen Lösungen wahrscheinlich entgegen der landläufigen Annahme in Form ortho-, beziehungsweise para-chinoider Oxime vorliegen, z. B.

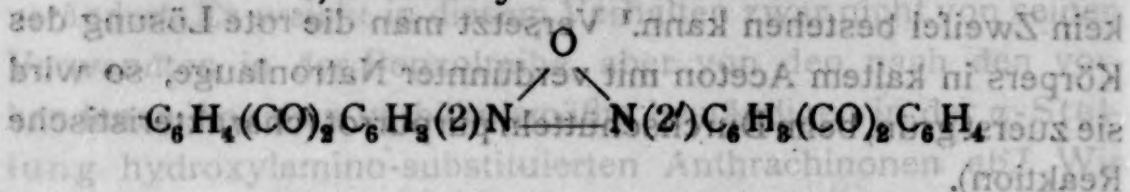


nicht etwa wegen ihrer Fähigkeit an sich, Salze zu bilden, da ja auch  $\beta$ -Phenylhydroxylamin Metallsalze gibt, aber wegen des die Salzbildung begleitenden Farbenwechsels.

<sup>2</sup> Über Nitroso-anthrachinone siehe Wacker, B. 35, 666 (1902).

Da der Azoxykörper auch und zwar, wie zu erwarten, mit besonderer Leichtigkeit aus der alkalischen Lösung des 2-Hydroxylamino-anthrachinons an der Luft entsteht — auch hier zweifellos unter Mitwirkung intermediär sich bildenden 2-Nitroso-anthrachinons — so haben wir für die Darstellung des

### 2,2'-Azoxy-anthrachinons



die beiden Vorgänge — Reduktion des Nitro-anthrachinons und Oxydation des Hydroxylamino-anthrachinons — kombiniert.

Man schlämmt 5 g amorphes 2-Nitro-anthrachinon in einem Becherglase in einer Lösung von 5 g Ätzkali in 110 g Wasser auf, fügt 2.5 g Traubenzucker in 10 g Wasser und 30 g Alkohol zu, erhitzt auf 50° und turbinert ganz langsam bei dieser Temperatur, bis die alsbald eingetretene grüne Lösungsfarbe ins Bräunliche umzuschlagen beginnt, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Man setzt von neuem 2.5 g Traubenzucker in 10 g Wasser und 8 g 30prozentige Kalilauge zu und turbinert weiter, bis die neu auftretende grüne Lösungsfarbe verschwunden ist. Weiterer Zusatz von Traubenzucker ruft jetzt gewöhnlich keine Grünfärbung mehr hervor, es sei denn, daß durch zu rasches Turbinieren und dadurch bedingte stärkere Luftaufnahme der Traubenzucker vorzeitig oxydiert worden war. Es wird nun von dem braunen Niederschlag (4.2 g) abfiltriert, dieser mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Er enthält keine Spur 2-Hydroxylamino-anthrachinon, dagegen neben dem Azoxy-anthrachinon (2.5 g) nicht unbeträchtliche Mengen 2-Amino-anthrachinon (etwa 1.3 g) und geringe Mengen 2-Nitro-anthrachinon (etwa 0.2 g). Wir digerierten das Rohprodukt zunächst zweimal mit je 200 cm<sup>3</sup> kaltem Aceton, worin das 2-Nitro-anthrachinon vollständig, das 2-Amino-anthrachinon zum kleineren Teil in Lösung geht, und entfernten den Rest des Amino-anthrachinons durch zweimaliges Auskochen mit je 100 g Eisessig. Die Acetonfiltrate scheiden beim Konzentrieren zuerst das Nitro-anthrachinon



aus, das durch Schmelzpunkt und die charakteristische Aceton-Natronreaktion leicht identifiziert werden kann, dann das Amino-anthrachinon, welches durch Umlösen aus heißer, verdünnter Salzsäure gereinigt werden kann.

Der in Aceton und Eisessig unlösliche Rückstand ist nahezu reines 2,2'-Azoxy-anthrachinon. Es krystallisiert aus siedendem Nitrobenzol in kleinen, hellbraunen Prismen und prismatischen Tafeln und schmilzt bei  $342.5^{\circ}$ .

0.1253 g Substanz gaben 0.3360 g  $\text{CO}_2$ , 0.0405 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0.1309 g Substanz gaben 7.2 cm<sup>3</sup> N bei  $20^{\circ}$  und 757 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$
C .....	73.14	73.34
H .....	3.62	3.08
N .....	6.38	6.12

2,2'-Azoxy-anthrachinon ist so gut wie unlöslich in den tiefer siedenden Mitteln, verhältnismäßig leicht in siedendem Nitrobenzol. Mit Vitriolöl entsteht eine rote Lösung, die bei etwa  $90^{\circ}$  blutrot wird. Sehr charakteristisch und zur Erkennung kleinster Mengen 2,2'-Azoxy-anthrachinon geeignet ist die Aceton-Natronreaktion. Eine Lösung desselben in heißem Aceton wird mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Natronlauge sofort kornblumenblau. Beim Abkühlen oder Zusatz von zuviel Lauge verschwindet die Farbe infolge Ausscheidung der gelösten Substanz.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß methylalkoholisches Kali auf 2-Nitro-anthrachinon in ganz anderer Weise einwirkt, wie auf Nitrobenzol. Während dort bekanntlich Azoxybenzol entsteht, bildet sich hier, wie schon Kaufler<sup>1</sup> unter Verwendung einer aus Methylalkohol und Kalium bereiteten Methylatlösung festgestellt hat, 2-Oxy-anthrachinon-methyläther. Durch elfstündiges Kochen von 3 g 2-Nitro-anthrachinon mit einer Lösung von 4 g Ätzkali in 42 g Methylalkohol erhielten wir 2.3 g 2-Oxy-anthrachinon-methyläther.

<sup>1</sup> B. 37, 65 (1904).



Auch diese Verbindung gibt wie 2-Nitro- und 2,2'-Azoxy-anthrachinon eine charakteristische Aceton-Natronreaktion; ihre acetonische Lösung wird durch einige Tropfen verdünnter Natronlauge schwach karmoisinrot, bei längerem Kochen braunrot.

#### Reduktion des 2,2'-Azoxy-anthrachinons.

2,2'-Azoxy-anthrachinon wird bei mehrstündigem Erwärmen mit wässrigem oder alkoholischem Ammonsulfid auf 100° nicht verändert. Bei fünfständigem Erhitzen mit alkoholischem Ammonsulfid auf 150 bis 160° geht etwa ein Drittel als 2-Amino-anthrachinon in Lösung, während die anderen zwei Drittel unverändert im ungelösten Rückstand gefunden werden.

Ganz ähnlich verhält sich 2,2'-Azoxy-anthrachinon gegen wässrig-alkoholisches Zinnoxidul-Natron. Schüttelt man es damit 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man geringe Mengen, turbinert man es 5 Stunden bei 50°, so erhält man etwa zwei Drittel davon in Form von 2-Amino-anthrachinon, während der Rest unangegriffen bleibt. Durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt, zeigte das 2-Amino-anthrachinon den Schmelzpunkt 300°. Ein anderes Reduktionsprodukt konnte nicht aufgefunden werden.

## Über einige Azine und Chinondiazide der Anthrachinonreihe

von

R. Scholl, Fritz Eberle und Walter Tritsch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

### 1. Azine aus 1.2.3-Triamino-anthrachinon.

(Bearbeitet von F. Eberle.)

Bringt man 1.2.3-Triamino-anthrachinon mit *o*-Dicarbonylverbindungen zur Reaktion, so wird man, je nachdem sich der Pyrazinkern angular in 1.2-Stellung oder linear in 2.3-Stellung angliedert, Azine von grundverschiedenem Charakter erwarten dürfen. Im ersten Falle sind bei Verwendung von *o*-Diketonen, beziehungsweise *o*-Chinonen Verbindungen zu erwarten, die wie das von Ullmann und Fodor<sup>1</sup> vor kurzem beschriebene angular Anthrachinon-phenazin oder die im D. R. P. 170562 (1904)<sup>2</sup> der Elberfelder Farbenfabriken angeführten Azine aus 1.2-Diamino-anthrachinon durch Natriumhydrosulfit und Natronlauge in blaue Körper mit indanthrenähnlichen Eigenschaften verwandelt werden. Im zweiten Falle sind Verbindungen zu erwarten vom Charakter der sich vom 2.3-Diamino-anthrachinon ableitenden Azine,<sup>3</sup> die mit alkalischem Natriumhydrosulfit braune Reduktionsprodukte geben. Die Verwendung von Oxalsäure an Stelle eines *o*-Diketons wird im ersten Falle ein amidiertes Pz-Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon entstehen lassen, das mit dem nicht amidierten Körper<sup>4</sup> voraussichtlich die

<sup>1</sup> A., 380, 329 (1911).

<sup>2</sup> Friedl., 8, 348.

<sup>3</sup> Scholl und Kačer, B., 37, 4531 (1904); D. R. P. 170562 der Elberfelder Farbenfabriken (1904).

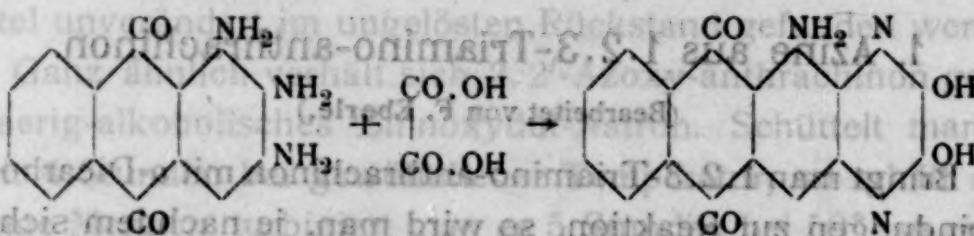
<sup>4</sup> Scholl und Edlbacher, B., 44, 1730 (1911).



Leichtlöslichkeit in alkalischem Natriumhydrosulfit<sup>1</sup> gemein haben würde.

Unsere Versuche haben in allen Fällen — in Verwendung kamen Oxalsäure, Benzil, 1.2-Naphtochinon, Phenanthrenchinon und Isatin — zu Azinen geführt, die in einer heißen, mit Natronlauge versetzten Lösung von Natriumhydrosulfit unlösliche oder schwerlösliche braune Reduktionsprodukte gaben, was nach dem oben Gesagten als ziemlich sicheres Anzeichen für die lineare Angliederung des Azinkernes betrachtet werden darf.

Die Reaktion verläuft also z. B. mit Oxalsäure in folgender Weise:



Dem Einwande, daß die Unlöslichkeit dieses Produktes in alkalischem Natriumhydrosulfit gegenüber der Leichtlöslichkeit der nicht amidierten Verbindung durch die freie Aminogruppe bedingt, die Angliederung des Pyrazinringes also in diesem besonderen Falle dennoch in angularer Weise erfolgt sein könne, wäre zu begegnen durch den Hinweis, daß z. B. 4-Amino-indanthren<sup>1</sup> ebenso leicht eine Küpe gibt wie Indanthren selbst.

Für die Darstellung des 1,2,3-Triamino-anthrachinons benutzten wir das Verfahren von Scholl und Eberle,<sup>2</sup> welches vom 2-Amino-anthrachinon über das 1,3-Dinitro-2-nitramino- und weiter das 1,3-Dinitro-2-amino-anthrachinon führt, und zwar nitrierten wir unter den a. a. O., p. 4437, angegebenen Bedingungen bei 35°.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Scholl und Berblinger, B., 36, 3438 (1903).

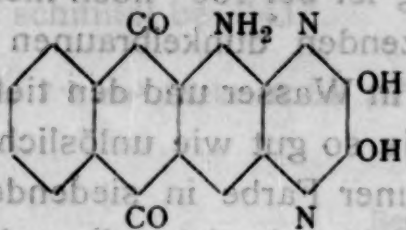
<sup>2</sup> B., 37, 4438 (1904).

<sup>3</sup> Das so bereitete 1,3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon gibt beim Entnitrieren zwar ein leicht zu reinigendes 1,3-Dinitro-2-aminoanthrachinon, ist aber im Gegensatz zu den a. a. O. gemachten Angaben selbst nicht rein und von einer höchst zersetzlichen Verunreinigung, die schon bei gewöhnlicher



Reines 1.2.3-Triamino-anthrachinon schmilzt, was hier nachgetragen sei, bei  $325^{\circ}$  und zersetzt sich dabei unter Gasentwicklung.

**Pz-Dioxy-2.3-pyrazino-1-amino-anthrachinon<sup>1</sup> (Pz-Dioxy-1-amino-2.3-anthrachinoxalinchinon).**



1 Teil 1.2.3-Triamino-anthrachinon wurde nach der von Hinsberg<sup>2</sup> angegebenen allgemeinen Methode mit 10 Teilen wasserfreier Oxalsäure 1 bis 2 Stunden auf  $155$  bis  $160^{\circ}$  erhitzt, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und der nicht krystallisierbare Rückstand durch mehrmaliges Auflösen in siedender verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen durch Salzsäure gereinigt.<sup>3</sup>

0.1125 g Substanz gaben 0.2564 g  $\text{CO}_2$  und 0.0362 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0.1106 g Substanz gaben  $13.6 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 745 mm.<sup>4</sup>

Temperatur saure Dämpfe abgibt, schwer zu befreien. Zur Darstellung reinen 1.3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinons nitriert man besser nach der ersten der dort gegebenen Vorschriften bei tiefer Temperatur.

Zur Einwirkung von Salpetersäure auf 2-Amino-anthrachinon ist nachzutragen, daß letzteres bei mehrstündigem Kochen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4 wie Alizarin (Schunck, A., 66, 197) und Purpurin (Strecker und Wolff, A., 75, 125) teilweise zu Phtalsäure abgebaut wird, die dem Rohprodukt durch kaltes Wasser entzogen und dann durch Sublimation gereinigt werden kann.

<sup>1</sup> Zur Nomenklatur siehe Scholl, B., 44, 1662 (1911).

<sup>2</sup> A., 237, 348 (1887).

<sup>3</sup> In derselben Weise reinigten Hinsberg und Schwantes Naphtodioxychinoxalin, B., 36, 4044 (1903).

<sup>4</sup> Die Stickstoffbestimmungen dieser und der folgenden Verbindungen liefern nur mit Kaliumchlorat oder Kaliumpermanganat nach dem Verfahren von Scholl, B., 43, 342 (1910) brauchbare Werte.

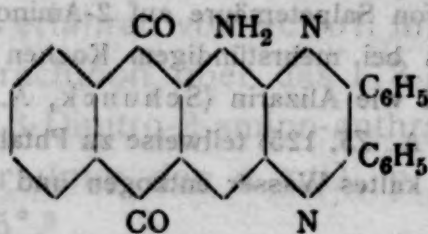
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9O_4N_3$
C .....	62.16	62.52
H .....	3.59	2.95
N .....	13.99	13.69

Die Verbindung ist bei 400° noch nicht geschmolzen. Sie sublimiert in glänzenden dunkelbraunen Nadeln unter teilweiser Zersetzung. In Wasser und den tiefersiedenden organischen Mitteln ist sie so gut wie unlöslich, schwer löslich mit brauner bis rotbrauner Farbe in siedendem Nitrobenzol und Chinolin. In Vitriolöl löst sie sich gelb und wird durch Wasser in roten Flocken wieder gefällt. In sehr viel siedender verdünnter Natronlauge löst sie sich rot und scheidet sich in der Kälte als rotes Natriumsalz aus. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge läßt sie sich auch beim Erwärmen nicht in Lösung bringen und unterscheidet sich dadurch charakteristisch von dem vor kurzem beschriebenen angularen Pz-Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon.<sup>1</sup>

Was die Frage nach der Konstitution des tautomer reagierenden Dioxypyrazinkernes betrifft, so vergleiche man dazu die Erörterungen von Rich. Meyer<sup>2</sup> und O. Hinsberg<sup>3</sup> über die Konstitution des Dioxychinoxalins.

**Pz-Diphenyl-2.3-pyrazino-1-amino-anthrachinon**  
(Pz-Diphenyl-1-amino-2.3-anthrachinoxalinchinon).



1 Teil 1.2.3-Triaminoanthrachinon und 0.95 Teile Benzil werden mit 200 Teilen Eisessig 2 Stunden am Rückflußkühler

<sup>1</sup> Scholl, Edlbacher, B., 44, 1730 (1911).

<sup>2</sup> B., 30, 769 (1897).

<sup>3</sup> B., 41, 2032 (1908).



zum Sieden erhitzt, die Lösung nach 24stündigem Stehen von der ausgeschiedenen schwarzen Verunreinigung (wahrscheinlich unverändertes Triaminoanthrachinon) abfiltriert und auf etwa ein Sechstel ihres ursprünglichen Volumens eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich das Diphenyl-2.3-pyrazino-1-aminoanthrachinon als rotes Pulver aus. Es krystallisiert am schönsten aus heißem Methylalkohol in roten bis braunroten kleinen Nadeln und schmilzt bei 241°.

0.0894 g Substanz gaben 7.8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 25° und 760 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{17}O_2N_3$
N .....	9.98	9.84

Die Verbindung ist unzersetzt sublimierbar. Sie löst sich äußerst schwer in Äther mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, schwer in den übrigen tiefer siedenden Mitteln gelbrot bis rot, am leichtesten in Eisessig. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rot. Von Natriumhydrosulfit und Natronlauge wird sie auch in der Wärme nicht gelöst und äußerlich kaum verändert, stimmt also darin mit dem nicht amidierten *Pz*-Diphenyl-2.3-pyrazino-anthrachinon<sup>1</sup> überein.

### 2.3-(1'.2')-Naphtazino-1- oder -4-amino-anthrachinon (1'.2'-Napht-1- oder -4-amino-2.3-anthrachinon-azin)

wurde erhalten bei einstündigem Kochen von 1 Teil 1.2.3-Triaminoanthrachinon und etwas mehr als der berechneten Menge 1.2-Naphtochinon in 400 Teilen Eisessig. Die nach zwei Tagen abgeschiedene dunkelbraune Verbindung wird wiederholt aus siedendem Eisessig umgelöst und schmilzt dann bei 266 bis 267°. In krystallinischem Zustande haben wir sie nicht erhalten.<sup>2</sup>

0.1110 g Substanz gaben 0.3115 g CO<sub>2</sub> und 0.0367 g H<sub>2</sub>O.

0.1029 g Substanz gaben 9.4 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 22° und 763 mm.

<sup>1</sup> Scholl, Kačer, B., 37, 4534 (1904).

<sup>2</sup> Schon Hinsberg hat, A., 237, 343 (1887), auf die Schwierigkeiten bei der Darstellung reiner Azine aus 1.2-Naphtochinon hingewiesen.



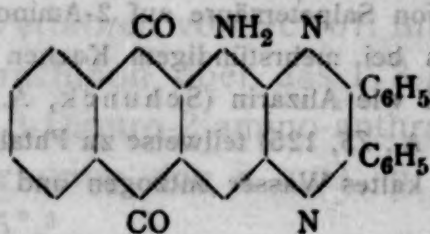
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9O_4N_3$
C .....	62.16	62.52
H .....	3.59	2.95
N .....	13.99	13.69

Die Verbindung ist bei 400° noch nicht geschmolzen. Sie sublimiert in glänzenden dunkelbraunen Nadeln unter teilweiser Zersetzung. In Wasser und den tiefersiedenden organischen Mitteln ist sie so gut wie unlöslich, schwer löslich mit brauner bis rotbrauner Farbe in siedendem Nitrobenzol und Chinolin. In Vitriolöl löst sie sich gelb und wird durch Wasser in roten Flocken wieder gefällt. In sehr viel siedender verdünnter Natronlauge löst sie sich rot und scheidet sich in der Kälte als rotes Natriumsalz aus. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge läßt sie sich auch beim Erwärmen nicht in Lösung bringen und unterscheidet sich dadurch charakteristisch von dem vor kurzem beschriebenen angularen *Pz*-Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon.<sup>1</sup>

Was die Frage nach der Konstitution des tautomer reagierenden Dioxypyrazinkernes betrifft, so vergleiche man dazu die Erörterungen von Rich. Meyer<sup>2</sup> und O. Hinsberg<sup>3</sup> über die Konstitution des Dioxychinoxalins.

***Pz*-Diphenyl-2.3-pyrazino-1-amino-anthrachinon**  
(*Pz*-Diphenyl-1-amino-2.3-anthrachinoxalinchinon).



1 Teil 1.2.3-Triaminoanthrachinon und 0.95 Teile Benzil werden mit 200 Teilen Eisessig 2 Stunden am Rückflußkühler

<sup>1</sup> Scholl, Edlbacher, B., 44, 1730 (1911).

<sup>2</sup> B., 30, 769 (1897).

<sup>3</sup> B., 41, 2032 (1908).

zum Sieden erhitzt, die Lösung nach 24stündigem Stehen von der ausgeschiedenen schwarzen Verunreinigung (wahrscheinlich unverändertes Triaminoanthrachinon) abfiltriert und auf etwa ein Sechstel ihres ursprünglichen Volumens eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich das Diphenyl-2.3-pyrazino-1-aminoanthrachinon als rotes Pulver aus. Es krystallisiert am schönsten aus heißem Methylalkohol in roten bis braunroten kleinen Nadeln und schmilzt bei 241°.

0.0894 g Substanz gaben 7.8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 25° und 760 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
N .....	9.98	9.84

Die Verbindung ist unzersetzt sublimierbar. Sie löst sich äußerst schwer in Äther mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, schwer in den übrigen tiefer siedenden Mitteln gelbrot bis rot, am leichtesten in Eisessig. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rot. Von Natriumhydrosulfit und Natronlauge wird sie auch in der Wärme nicht gelöst und äußerlich kaum verändert, stimmt also darin mit dem nicht amidierten Pz-Diphenyl-2.3-pyrazino-anthrachinon<sup>1</sup> überein.

### 2.3-(1'.2')-Naphtazino-1- oder -4-amino-anthrachinon (1'.2'-Napht-1- oder -4-amino-2.3-anthrachinon-azin)

wurde erhalten bei einstündigem Kochen von 1 Teil 1.2.3-Triaminoanthrachinon und etwas mehr als der berechneten Menge 1.2-Naphtochinon in 400 Teilen Eisessig. Die nach zwei Tagen abgeschiedene dunkelbraune Verbindung wird wiederholt aus siedendem Eisessig umgelöst und schmilzt dann bei 266 bis 267°. In krystallinischem Zustande haben wir sie nicht erhalten.<sup>2</sup>

0.1110 g Substanz gaben 0.3115 g CO<sub>2</sub> und 0.0367 g H<sub>2</sub>O.

0.1029 g Substanz gaben 9.4 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 22° und 763 mm.

<sup>1</sup> Scholl, Kačer, B., 37, 4534 (1904).

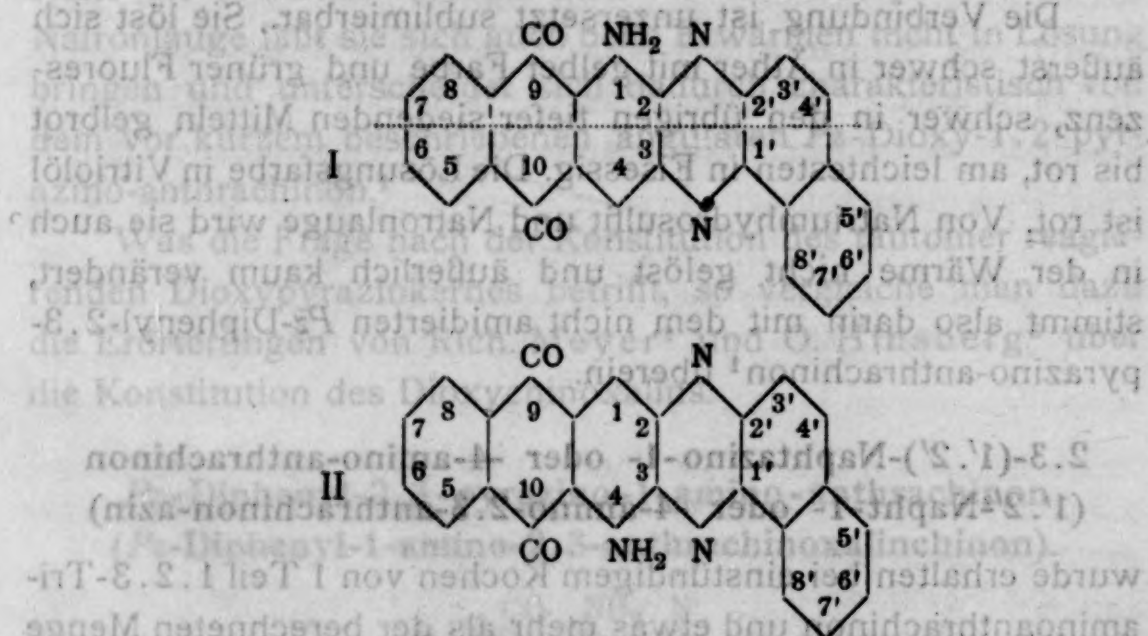
<sup>2</sup> Schon Hinsberg hat, A., 237, 343 (1887), auf die Schwierigkeiten bei der Darstellung reiner Azine aus 1.2-Naphtochinon hingewiesen.



In 100 Teilen:			Berechnet für	
			$C_{24}H_{18}O_2N_2$	
			Gefunden	
C	76.54		76.77	
H	3.67		3.49	
N	10.61		11.20	

Die Verbindung ist schwer löslich bis unlöslich in den tiefer siedenden Mitteln, ziemlich leicht rotbraun in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin. In Vitriolöl löst sie sich dunkelbraun. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit wird sie äußerlich kaum verändert und gibt keine küpenartige Lösung.

Sie ist ein Aminoderivat des von Scholl und Kačer<sup>1</sup> beschriebenen 2.3-(1'.2')-Naphtazino-anthrachinons und nach einer der beiden Formeln



konstituiert, zwischen denen wir keine Entscheidung getroffen haben.

In seinen Vorschlägen zur Nomenklatur höher kondensierter Anthracenderivate hat der eine von uns über den Beginn der Bezifferung des Anthracenkernes für den vorliegenden Spezialfall, wo man im Zweifel sein kann, ob der amidierte Kohlenstoff mit 1 oder 4 zu bezeichnen ist, und für ähnliche

<sup>1</sup> A. a. O., p. 4533.

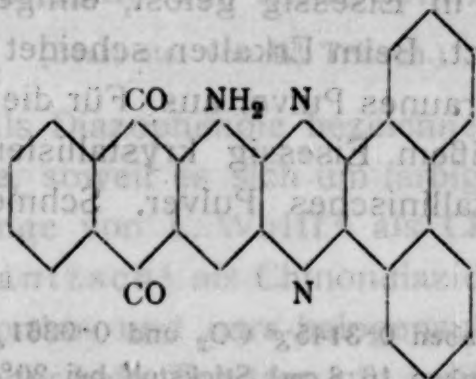


Fälle keine Entscheidung getroffen.<sup>1</sup> Der Anfang der Bezifferung ist aber auch in solchen Fällen eindeutig festgelegt, sobald man dem fraglichen Satze die folgende allgemeine Fassung gibt: »Für die Bezifferung legt man die für Anthracen übliche Stellungsbezeichnung zugrunde und beginnt mit jener  $\alpha$ -Stellung, die entweder auch dem aufgefropften Kerne angehört oder mit dessen durch die verlängerte Längsachse des Anthracenkernes gebildetem leichteren Teile (ohne Einrechnung etwaiger Substituenten) auf derselben Seite liegt.«

Bei Befolgung dieser Regel kann über den Beginn der Bezifferung im vorliegenden Falle kein Zweifel bestehen. Verbindung I wäre danach zu bezeichnen als 2.3-(1'.2')-Naphthazino-1-, die Verbindung II als 2.3-(1'.2')-Naphthazino-4-amino-anthrachinon.

**2.3-(9'.10')-Phenanthrazino-1-amino-anthrachinon**

**(9'.10'-Phenanthro-1-amino-2.3-anthrachinon-azin)**



scheidet sich sofort in rotbraunen Krystallnadeln aus beim Mischen heißer Lösungen von 1 g 1.2.3-Triamino-anthrachinon und 0.85 g Phenanthrenchinon in Eisessig. Es wurde noch einige Zeit zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten von den Krystallen abfiltriert. Aus siedendem Nitrobenzol krystallisiert das Azin in schönen, glänzenden, rotbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 361°. Für die Analyse wurden diese Krystalle bei 210° getrocknet.

0.1231 g Substanz gaben 0.3557 g CO<sub>2</sub> und 0.0398 g H<sub>2</sub>O.

0.1541 g Substanz gaben 13.8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 29.5° und 756 mm.

<sup>1</sup> B., 44, 1662 a (1911).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{15}O_2N_3$
C .....	78.80	79.03
H .....	3.62	3.56
N .....	10.05	9.89

Die Verbindung ist unter teilweiser Zersetzung sublimierbar. Sie ist so gut wie unlöslich in den tiefer siedenden Mitteln, verhältnismäßig leicht in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin mit braunroter Farbe. In Vitriolöl löst sie sich dunkelbraunrot. Mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit wird sie in der Farbe kaum verändert und gibt wie das nicht amidierte 9'.10'-Phenanthro-2.3-anthrachinon-azin<sup>1</sup> keine Küpe.

**2.3-( $\alpha$ . $\beta$ )-Indazino-1- oder -4-amino-anthrachinon  
( $\alpha$ . $\beta$ -Indo-1- oder -4-amino-2.3-anthrachinon-azin).**

1.2.3-Triamino-anthrachinon und Isatin in kleinem Überschuß werden, in Eisessig gelöst, einige Zeit miteinander zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Azin als dunkelbraunes Pulver aus. Für die Analyse wurde es zweimal aus heißem Eisessig krystallisiert. Dunkelbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver, Schmelzpunkt oberhalb 400°.

0.1188 g Substanz gaben 0.3145 g CO<sub>2</sub> und 0.0361 g H<sub>2</sub>O.

0.1267 g Substanz gaben 16.8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 20° und 754 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{12}O_2N_4$
C .....	72.20	72.50
H .....	3.40	3.32
N .....	15.33	15.39

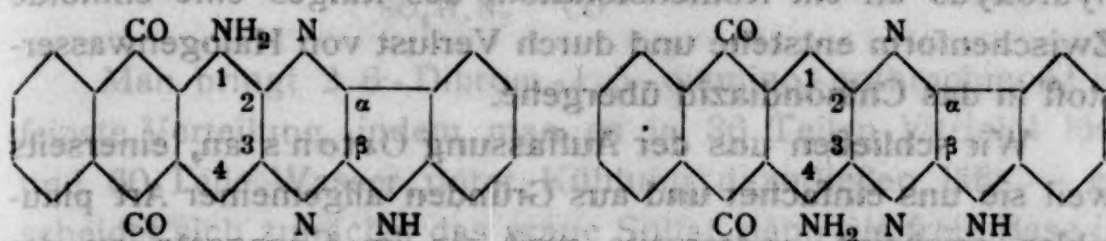
Die Verbindung löst sich dunkelbraungrün in Vitriolöl, ferner im Gegensatz zu den anderen Azinen aus 1.2.3-Triamino-anthrachinon, wenn auch schwer, beim Erhitzen mit

<sup>1</sup> Scholl und Kačer, a. a. O., p. 4532.



Natriumhydrosulfit und Natronlauge zu einer rotbraunen Küpe, aus der ungebeizte Baumwolle hellbraun angefärbt wird.

Auch für diese Verbindung kommen, wie für das Naphtazino-aminoanthrachinon zwei Formeln in Frage, zwischen denen wir keine Entscheidung getroffen haben:



Bezüglich der Nomenklatur, beziehungsweise Bezifferung dieser Verbindungen vergleiche man das beim Naphtazino-amino-anthrachinon Gesagte, bezüglich der Frage nach der Konstitution des Indazinkernes die Betrachtungen von Schunck und Marchlewski<sup>1</sup> über die Konstitution des Indophenazins.

## 2. Chinonazide der Anthrachinonreihe.

(Bearbeitet von W. Tritsch.)

Die früher als Diazophenole bezeichneten Verbindungen, welche man heute, soweit es sich um farbige Körper handelt,<sup>2</sup> nach dem Vorgange von L. Wolff<sup>3</sup> als Chinonderivate auffaßt und nach Hantzsch<sup>4</sup> als Chinondiazide bezeichnet, entstehen u. a. aus ortho- und para-halogensubstituierten Diazoniumsalzen entweder beim Erhitzen mit indifferenten Lösungsmitteln<sup>5</sup> oder bei der Einwirkung von Alkalien<sup>6</sup> oder den Salzen schwacher Säuren und selbst von siedendem Wasser.<sup>7</sup>

<sup>1</sup> B., 29, 195 (1896); vgl. auch Marchlewski und Radcliffe, B., 34, 1113 (1901); Buraczewski und Marchlewski, B., 34, 4008 (1901).

<sup>2</sup> Siehe Henle, A., 350, 344 (1906).

<sup>3</sup> A., 312, 127 (1900).

<sup>4</sup> B., 35, 890 (1902).

<sup>5</sup> Silberstein, J. pr. (2), 27, 107 (1883).

<sup>6</sup> E. Bamberger und Kraus, A., 305, 290 (1899); Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 24, 257 (1899); B., 39, 4248 (1906).

<sup>7</sup> Orton, J. Chem. Soc. London, 83, 796 (1903). Siehe auch Noetting und Battegay, B., 39, 79 (1906), woselbst auch Hinweise auf weitere, namentlich Patentliteratur.



Über die dabei sich abspielenden Vorgänge hat ein Meinungsaustausch zwischen Hantzsch<sup>1</sup> und Orton<sup>2</sup> stattgefunden. Während nach Hantzsch die Nitrosamine als Zwischenprodukte eine Rolle spielen sollen, nimmt Orton<sup>3</sup> an, daß durch Verschiebung des Hydroxyls des Diazoniumhydroxyds an ein Kohlenstoffatom des Ringes eine chinoide Zwischenform entstehe und durch Verlust von Halogenwasserstoff in das Chinondiazid übergehe.

Wir schließen uns der Auffassung Orton's an, einerseits weil sie uns einfacher und aus Gründen allgemeiner Art plausibler erscheint, andererseits weil sie im Gegensatz zu der Annahme von Hantzsch durch eine einfache Hilfsannahme auch den von Silberstein beobachteten Übergang des Tribromphenyldiazoniumnitrats in Dibromchinondiazid beim Erwärmen mit Benzol leichter zu erklären vermag.

Die von uns dargestellten Chinondiazide der Anthrachinonreihe lassen sich im Gegensatz zu den Chinondiaziden der Benzolreihe nicht mit Naphtolen und Naphtylaminen zu Azofarbstoffen kuppeln. Sie nähern sich in dieser Hinsicht den äußerst schwer kuppelnden Chinondiaziden (Diazooxyden) der Naphtalinreihe<sup>4</sup> sowie den Chinondiaziden aus 1.4-Amino-oxy- und 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon,<sup>5</sup> welche letztere nach einer gefälligen Privatmitteilung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zum Kuppeln mit Naphtolen nicht besonders geeignet sind. Auch mit Resorcin in sodaalkalischer Lösung, das, wie ich einer freundlichen Mitteilung des Herrn A. Bernthsen entnehme, am leichtesten kuppelt und noch in jenen Fällen Farbstoffe gibt, in denen alle anderen Komponenten, auch  $\beta$ -Naphtol, keine Resultate mehr geben, kuppeln sie erst beim Erhitzen und nur äußerst langsam.

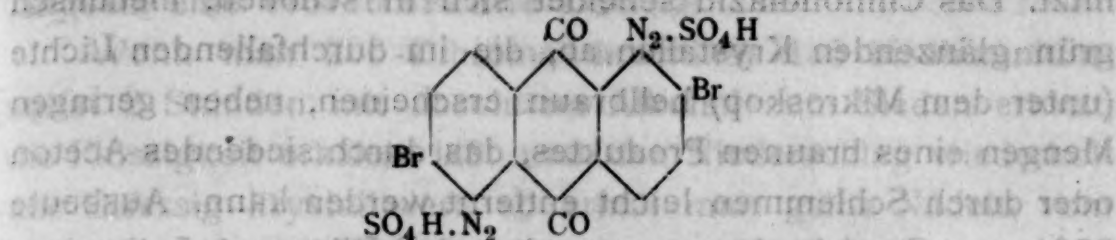
<sup>1</sup> B., 36, 2074 (1903).

<sup>2</sup> A. a. O.; ferner Proc. chem. Soc., 21, 12 (1905).

<sup>3</sup> Siehe auch Orton und Reed, J. chem. Soc. London, 91, 1554 (1907).

<sup>4</sup> Vgl. D. R. P. 181326, 182852; E. P. 15025/04; F. P. 351125 (zweiter Zusatz).

<sup>5</sup> D. R. P. 163447.

**Diprim-2.6-Dibrom-anthrachinon-1.5-bisdiazonium-sulfat**

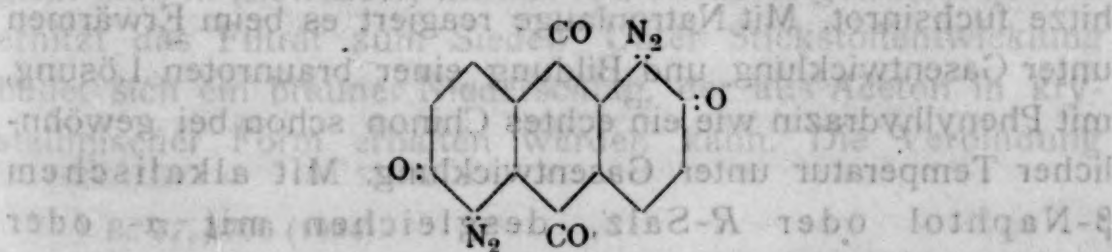
Man bringt 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon<sup>1</sup> in feinste Verteilung, indem man es in 36 Teilen Vitriolöl löst und 60 Teile Wasser unter Kühlung dazufließen läßt — es scheidet sich zunächst das graue Sulfat, dann die freie Base in roten Flocken aus — und diazotiert in dieser Suspension bei gewöhnlicher Temperatur mit 10prozentiger Natriumnitritlösung bis zur Endreaktion. Das Diazoniumsulfat scheidet sich in gelbroten Krystallen aus und wird nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Schwefelsäure, Alkohol und Äther gewaschen. Die im Vakuum getrockneten Krystalle zersetzen sich ohne Verpuffung bei 185 bis 186°.

0.1325 g Substanz gaben 10.6 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 22° und 738 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>10</sub> N <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
N .....	8.99	9.12

Zur Umwandlung des 2.6-Dibrom-anthrachinon-1.5-bisdiazoniumsulfats in

**Anthrachinon-2.1, 6.5-bis-chinondiazid**

wird dasselbe in kaltem Wasser gelöst, die Lösung nötigenfalls zur Entfernung von Verunreinigungen filtriert und nach

<sup>1</sup> Schöll, Berblinger, 37, 4181 (1905); Schöll, Krieger, B., 37, 4681 (1905).



Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Das Chinondiazid scheidet sich in schönen, metallisch grün glänzenden Krystallen ab, die im durchfallenden Lichte (unter dem Mikroskop) hellbraun erscheinen, neben geringen Mengen eines braunen Produktes, das durch siedendes Aceton oder durch Schlemmen leicht entfernt werden kann. Ausbeute 35% vom Gewicht des angewandten 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinons, d. i. 75% der Theorie.

0.1158 g Substanz gaben 0.2392 g CO<sub>2</sub> und 0.0207 g H<sub>2</sub>O.

0.1035 g Substanz gaben 16.8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 16° und 750 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
C .....	56.34	57.52
H .....	1.99	1.38
N .....	18.92	19.19

Anthrachinon-2.1,6.5-bis-chinondiazid verpufft bei raschem Erhitzen (Einführen in ein heißes Bad) bei 156°. Es ist auch in der Hitze so gut wie unlöslich in den gebräuchlichen tiefer siedenden Mitteln, ausgenommen Eisessig, der es in der Hitze ziemlich leicht mit rotbrauner Farbe in Lösung nimmt. Aus dieser Lösung wird es durch Wasser nicht gefällt. Konzentrierte Salzsäure führt es in ein hellbraunes Salz über, das bei Zusatz von wenig heißem Wasser gelbrot in Lösung geht. Konzentrierte Salpetersäure löst es gelbrot, Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur schwach braunstichig rot, in der Siedehitze fuchsinrot. Mit Natronlauge reagiert es beim Erwärmen unter Gasentwicklung und Bildung einer braunroten Lösung, mit Phenylhydrazin wie ein echtes Chinon schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung. Mit alkalischem  $\beta$ -Naphthol oder R-Salz, desgleichen mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylamin, kuppelt es im Gegensatz zu den Chinondiaziden der Benzolreihe weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur, wohl dagegen in der Hitze, wenn auch nur äußerst langsam, mit Resorcin in sodaalkalischer Lösung. Mit heißer Soda allein gibt das



Chinondiazid eine rotgelbe, bei Gegenwart von Resorcin langsam eine violettbraune Lösung.

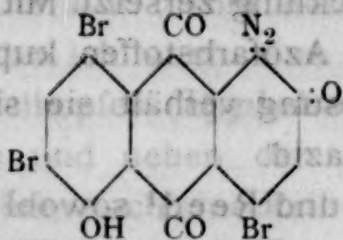
Wenn man 2.6-Dibromanthrachinon-1.5-bisdiazoniumsulfat 2 Stunden mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit erkalten läßt und den Niederschlag wiederholt aus Eisessig krystallisiert, so erhält man gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 289 bis 290° (korr.), die sich als identisch erwiesen mit dem 2.6-Dibrom-anthrachinon von Kaufler und Imhoff.<sup>1</sup> Ausbeute etwa 80%.

0.1320 g Substanz gaben 0.1352 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_6O_2Br_2$
Br.....	43.59	43.73

#### 4.6.8-Tribrom-5-oxy-anthrachinon-2.1-chinondiazid



Das Ausgangsmaterial für diese Verbindung, das 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon,<sup>2</sup> läßt sich nicht so leicht wie 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon schon in wässriger Suspension diazotieren. Man diazotiert am besten in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrose bei 0°. Die Diazolösung gießt man in Eiswasser, filtriert von etwas Ungelöstem ab und erhitzt das Filtrat zum Sieden. Unter Stickstoffentwicklung bildet sich ein brauner Niederschlag, der aus Aceton in kristallinischer Form erhalten werden kann. Die Verbindung

<sup>1</sup> B., 37, 4706 (1904).

<sup>2</sup> Scholl, Berblinger, B., 37, 4183 (1905). Am einfachsten gewinnt man 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon durch zweistündiges Schütteln von 1 Teil gepulvertem amorphem 1.5-Diamino-anthrachinon mit 30 Teilen Wasser und 3 Teilen Brom bei Zimmertemperatur. Man wäscht das Rohprodukt mit bisulfithaltigem, dann mit reinem Wasser. Ausbeute quantitativ. Bromgehalt des Rohproduktes 56.2%, berechnet für  $C_{14}H_6O_2N_2Br_4$  57.74.

schwärzt sich und sintert oberhalb 360°. Sie ist so gut wie unlöslich in den üblichen tiefer siedenden Mitteln, ausgenommen Aceton. In Vitriolöl löst sie sich rot.

0.1276 g Substanz gaben 0.1614 g CO<sub>2</sub> und 0.0124 g H<sub>2</sub>O.

0.1579 g Substanz gaben 7.1 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 21° und 766 mm.

0.1149 g Substanz gaben 0.1303 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>
C .....	34.50	33.41
H .....	1.08	0.60
N .....	5.26	5.57
Br .....	48.26	47.70

Die Verbindung löst sich schon in kalter verdünnter Natronlauge, leichter beim Erwärmen, dunkelbraun und wird dabei unter Gasentwicklung zersetzt. Mit  $\beta$ -Naphthol und R-Salz läßt sie sich nicht zu Azofarbstoffen kuppeln. Gegen Resorcin in sodaalkalischer Lösung verhält sie sich wie Anthrachinon-2.1, 6.5-bis-chinondiazid.

Da nach Orton und Reed<sup>1</sup> sowohl ortho- als auch para-ständiges Halogen zur Bildung der Chinondiazidgruppe Veranlassung geben kann, ist obige Formel nur unter hierauf bezüglichem Vorbehalte aufgestellt. Bemerkt sei noch, daß der sozusagen normale Ersatz der Diazoniumgruppe durch Hydroxyl beim Verkochen o- und p-halogensubstituierter Diazoniumsalze mit Wasser auch von anderer Seite beobachtet worden ist.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> J. chem. Soc. London, 91, 1554 (1907); vgl. auch Bamberger und Kraus, B., 39, 4248, Fußnote 3 (1906).

<sup>2</sup> Zum Beispiel Orton, Coates und Burdelt, Proc. chem. Soc., 21, 168 (1905).



## Zur Chemie der höheren Pilze.

### VII. Mitteilung: *Hypholoma fasciculare* Huds.

von

Dr. Julius Zellner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

Gelegentlich einer vergleichenden Untersuchung der verschiedenen, in der Literatur bisher beschriebenen Körper der Ergosteringruppe habe ich auch eine größere Quantität des sogenannten Schwefelkopfes (*Hypholoma fasciculare* Huds.) in Arbeit genommen und neben den mich zunächst interessierenden Ergosterinen noch eine Reihe anderer Stoffe daraus isoliert, worüber ich in Kürze berichten möchte.

Über die chemische Beschaffenheit dieses Pilzes liegen in der Literatur bereits mehrfache Angaben vor, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Das Material stammte teils aus den Beskiden, teils aus Obersteiermark und wurde im lufttrockenen Zustand nach gehöriger Verkleinerung verarbeitet. Sein Gewicht betrug 660 g.

Der frische Pilz enthält 89 bis 91% Wasser, das lufttrockene Material 9·25%. Der Aschengehalt betrug 7·26% (auf wasserfreie Substanz berechnet).

Der Petrolätherauszug bildet ein grünlichbraunes Öl, das erst unter 0° erstarrt, aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine reichliche Krystallisation absetzt. Die Ausbeute betrug, auf lufttrockenes Material gerechnet, etwa 2·4%. Das Rohfett ist reich an unverseifbaren Bestandteilen.



	Rohfett	Auf Reinfett berechnet
Säurezahl . . . . .	112.5	150.0
Verseifungszahl.	150.8	201.2
Unverseifbares .	25.00%	

Der unverseifbare Anteil besteht teilweise aus amorphen, gelben, harzigen Stoffen, teilweise aus einer krystallinischen Abscheidung; die Menge der letzteren beträgt etwa 0.4%, auf lufttrockenen Pilz berechnet, also relativ viel. Zur Isolierung derselben wird das Rohfett zunächst wiederholt mit kleinen Mengen Petroläthers ausgekocht, wobei die harzigen Substanzen größtenteils ungelöst bleiben. Die Petrolätherauszüge werden konzentriert, die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle abgesaugt und mit wenig kaltem Petroläther gewaschen, während das Fett aus der Lösung gewonnen werden kann. Betrachtet man die so erhaltene Krystallisation unter dem Mikroskop, so nimmt man neben großen sechsseitigen Krystallen kleine runde Körnchen wahr, geradeso wie ich es beim Fliegenpilz beschrieben habe. Diese Stoffe hat schon Hartsen<sup>1</sup> beobachtet, und zwar nannte er den krystallisierenden Körper Mykoraphin, den in rundlichen Körnern sich ausscheidenden Mykosterin. Die Untersuchung ergibt nun, daß Hartsen's Mykoraphin nichts anderes ist als ein Körper der Ergosterinreihe (oder ein Gemisch solcher Stoffe), während das Mykosterin ein Stoff aus der Gruppe der Cerebrine ist. Jene beiden Hartsen'schen Bezeichnungen sind nunmehr überflüssig. Behandelt man das Stoffgemisch mit kaltem Chloroform, so gehen die Ergosterine in Lösung, während die Hauptmenge des Cerebrins gallertig aufquellend zurückbleibt und an der Luft hornartig eintrocknet. Man erhält es so leicht frei von Ergosterinen, wie man durch den negativen Ausfall der Liebermann'schen Reaktion konstatieren kann. Aus Alkohol oder Essigester läßt sich der Körper umkrystallisieren und bildet runde Körnchen, welche bei 137° sintern und bei 139 bis 140°

<sup>1</sup> Chem. Zentralbl. 1873, p. 205.

schmelzen. Kocht man die Substanz längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure und filtriert nach der Neutralisation, so erhält man mit Fehling'scher Lösung eine schwache Reduktion. Der Körper enthält Stickstoff und keinen Phosphor.

Die oben erwähnte Chloroformlösung enthält die ergosterinartigen Stoffe, aber auch noch erhebliche Mengen des Cerebrins, von welchem dieselben durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Alkohol getrennt werden müssen. Auf diese Körper komme ich in einer späteren Abhandlung zurück.

Die Verseifung des eigentlichen Fettes liefert dunkelgefärbte, hauptsächlich flüssige Fettsäuren, während in der Unterlage Phosphorsäure nachweisbar ist, wodurch die Anwesenheit von Lecithin wahrscheinlich wird. Glycerin konnte nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden.

In die Ätherlösung geht reichlich ein intensiv gelbrotes Harz, welchem der Pilz hauptsächlich seine Färbung verdankt. Die Menge des Harzes beträgt etwa 7.5% des lufttrockenen Materials. Es ist anfangs zähflüssig, erhärtet aber allmählich. Zur Charakterisierung desselben seien in der folgenden kleinen Tabelle einige Daten mitgeteilt:

In Alkohol . . . . .	vollständig löslich	In Benzol . . . . .	sehr wenig löslich
In Äther . . . . .	vollständig löslich	In Petroläther . . .	sehr wenig löslich
In Essigester . . . .	vollständig löslich	Säurezahl . . . . .	51.2
In Chloroform . . .	größtenteils, aber nicht vollständig löslich	Verseifungszahl . .	192.2
In Schwefelkohlenstoff . . . .	wenig und unvollständig löslich	Esterzahl . . . . .	141.0
		Spezifisches Gewicht bei 20° . .	1.080

Der Alkoholextrakt wurde wie in früheren Fällen mit Wasser behandelt, wobei eine geringe Menge (etwa 0.1%) eines amorphen Körpers zurückbleibt, der sich in Alkohol mit rotgelber, in Laugen mit rotbrauner Farbe löst und aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt wird. Die alkoholische



Lösung wird durch Bleizucker gefällt, mit Eisenchlorid entsteht eine olivgrüne Färbung. Beim Erhitzen schmilzt der Körper und zersetzt sich hierauf unter starkem Aufblähen. Es liegt wahrscheinlich ein phlobaphenartiger Stoff vor. An dieser Stelle sei erwähnt, daß Naumann<sup>1</sup> die Anwesenheit eines eisengrünenden Gerbstoffes angibt.

Der wasserlösliche Teil des alkoholischen Auszuges gibt nach genügender Konzentration eine reichliche Krystallabscheidung, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Holzgeist weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 166° bildet. Die wässerige Lösung ist optisch inaktiv. Es liegt Mannit vor. Die Ausbeute betrug 1.5%. Bourquelot<sup>2</sup> hatte im getrockneten Pilz bloß 0.5% Mannit gefunden. In ganz jungen, frisch untersuchten Individuen konstatierte Bourquelot erhebliche Mengen von Mykose (4‰ des Lebendgewichtes). Die Mutterlauge von der Mannitkrystallisation wurde geteilt. In einem Teil wurde mit Phenylhydrazin in bekannter Weise das Glukosazon dargestellt, welches nach öfterem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt (205°) zeigte. Die Menge des Traubenzuckers ist nicht unbedeutend. Bourquelot<sup>3</sup> hatte in vollkommen ausgewachsenen Exemplaren 2.4‰ des Lebendgewichtes an Traubenzucker nachgewiesen.

In einer zweiten, und zwar der Hauptportion wurde, da der Pilz für giftig gilt, die Abscheidung eventuell vorhandener Basen durchgeführt. Zunächst wurde mit Bleizuckerlösung gefällt. Aus dieser Fällung ließen sich keine näher charakterisierbaren Säuren gewinnen. Nun folgte eine Klärung mit Bleiessig, Beseitigung des überschüssigen Bleis mit Schwefelsäure, Ausschütteln der Essigsäure mit Äther und schließlich die Fällung der Basen mit Kaliumquecksilberjodid. Der Niederschlag war gelb, krystallinisch und betrug etwa 0.8% vom Gewicht des lufttrockenen Pilzes. Die Fällung wurde nach dem Schmiedeberg-Harnack'schen Verfahren wiederholt und ergab

<sup>1</sup> Dissertation d. Universität Erlangen. Dresden 1895.

<sup>2</sup> Les Hydrates de carbon chez les champignons. Paris 1890, p. 43.

<sup>3</sup> L. c., p. 43.



noch weiters 0·1%. Die vereinigten Niederschläge wurden nach der Schmiedeberg'schen Vorschrift weiter verarbeitet. Leider gibt das etwas umständliche Verfahren keine gute Ausbeute (0·08% Basen). Schließlich ergab sich ein farbloser Sirup, der aus der freien Base und ihrem Carbonat bestand und im Exsikkator allmählich krystallisierte. Ein Teil davon wurde mit Salzsäure versetzt und das ebenfalls krystallisierende Chlorhydrat ins Platindoppelsalz übergeführt, welches in Wasser leicht, in starkem Alkohol fast unlöslich ist und durch Krystallisation aus wässerigem Alkohol gereinigt wurde.

0·2445 g Substanz ergaben 0·0775 g Pt, das sind 31·69%. Das Cholinplatindoppelsalz enthält 31·63% Pt, das Muskarinplatinchlorid 30·07% Pt.

Eine zweite Partie der erhaltenen Base wurde in Form einer einprozentigen Lösung zu physiologischen Versuchen verwendet. Die charakteristische Wirkung des Muskarins auf das bloßgelegte Froschherz (Verlangsamung des Pulsganges und diastolischer Herzstillstand) trat selbst bei Anwendung relativ großer Substanzmengen durchaus nicht ein. Aus diesem Umstand und obiger Analyse ist zu schließen, daß die isolierte Base Cholin ist.

Der gefundene Cholingehalt ist nicht größer als der mancher notorisch unschädlicher Pilze (*Psalliota campestris*, *Cantharellus cibarius* usw.). Die Giftigkeit des Pilzes beruht also vielleicht auf der Anwesenheit eines durch Kaliumquecksilberjodid nicht fällbaren Stoffes (des Harzes oder eines Toxins) oder aber, was mir fast wahrscheinlicher ist, es war der unangenehme bittere Geschmack des Pilzes Veranlassung, ihn ohne triftigen Grund für giftig zu erklären. Wenigstens sind mir keine einwandfreien toxikologischen Beobachtungen darüber bekannt.

Der wässerige Auszug bietet nichts Bemerkenswerthes dar. In dem kalt bereiteten Extrakt finden sich nicht unerhebliche Mengen durch Säure und Erhitzen fällbarer Eiweißkörper. Der Hauptbestandteil des heiß bereiteten Auszuges ist ein gummiartiges Kohlehydrat, welches aus der braunen, grünlich fluoreszierenden Lösung durch viel Alkohol in graugelben Flocken gefällt wird; dieselben trocknen zu einer

dunkelbraunen harten Masse ein. Durch Auflösen in Wasser, Zusatz von Salzsäure in der Kälte und Fällern mit Alkohol kann man die Substanz ziemlich aschenfrei erhalten. Die wässrige Lösung reduziert Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber, wenn sie längere Zeit mit Salzsäure gekocht worden war. Aus dem alkoholischen Filtrat von der Fällung des Kohlehydrates scheidet sich nach einigem Stehen Chlorkalium in geringer Menge aus. Außerdem sind reichliche Mengen von Kalium und Phosphorsäure, wenig Schwefelsäure und Spuren von Kalk in der wässrigen Lösung vorhanden.

Zehnprozentige Lauge bringt große Mengen Substanz unter tiefgreifender Zersetzung und Braunfärbung in Lösung, aus welcher durch verdünnte Säuren ein reichlicher brauner Niederschlag gefällt wird, während gleichzeitig ein eigentümlicher, von flüchtigen Fettsäuren herrührender Geruch auftritt. Die Fällung ist in Wasser wenig, leicht nur in heißer Lauge löslich; diese Lösung fällt Fehling'sches Reagens nicht und reduziert nur sehr schwach; nach dem Kochen mit Salzsäure hingegen tritt starke Reduktionswirkung auf. Der Körper gehört also wohl zu den Kohlehydraten.

Der in sämtlichen Lösungsmitteln unlösliche Rückstand liefert, nach dem Scholl'schen Verfahren<sup>1</sup> behandelt, eine braun-gefärbte Masse, aus welcher sich mit konzentrierter Salzsäure leicht Glukosaminchlorhydrat gewinnen läßt.

0.5005 g des aus sehr verdünnter Salzsäure krystallisierten Produktes ergaben 0.3295 g AgCl. Gefunden 16.28% Cl, berechnet 16.47%.

Ich erwähne dies nur zur Bestätigung der Angabe Gilsons,<sup>2</sup> welcher bereits vor mehreren Jahren aus dem *Hypholoma* Mykosin und Glukosamin dargestellt hat.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Bourquelot<sup>3</sup> in dieser Pilzart ein glykosidspaltendes und ein proteolytisches Enzym,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 1908, p. 1023.

<sup>2</sup> Berl. Berichte, 28, 821 (1895).

<sup>3</sup> Bull. de la société mycologique de France, 10, p. 49 (1894), und 15 (1895).



Zellner eine Maltase<sup>1</sup> und ein diastatisches Enzym<sup>2</sup> gefunden hat.

Somit sind bisher folgende Stoffe nachgewiesen worden:

- |                             |                                      |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1. Cerebrosid,              | 13. Cholin,                          |
| 2. ergosterinartige Stoffe, | 14. gummiartiges Kohlehydrat,        |
| 3. flüssige Fettsäuren,     | 15. in Alkali lösliches Kohlehydrat, |
| 4. feste Fettsäuren,        | 16. chitinhaltige Membransubstanz,   |
| 5. Glycerin,                | 17. Eiweißstoffe,                    |
| 6. Lecithin,                | 18. glykosidspaltendes Ferment,      |
| 7. Harz,                    | 19. proteolytisches Ferment,         |
| 8. Mannit,                  | 20. eine Maltase,                    |
| 9. Mykose,                  | 21. ein diastatisches Ferment.       |
| 10. Glukose,                |                                      |
| 11. Gerbstoff,              |                                      |
| 12. Phlobaphen,             |                                      |

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 1909, p. 442.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie 1908, p. 6.



Einige Weine, Melasse, und ein diastatisches Enzym, das  
in den Hefen mit Alkohol im kalten Zustand ausfällt,  
sowie einige andere Stoffe nachgewiesen worden.

1. Cerebroside,
2. Cerebroside,
3. Cerebroside,
4. Cerebroside,
5. Cerebroside,
6. Cerebroside,
7. Cerebroside,
8. Cerebroside,
9. Cerebroside,
10. Cerebroside,
11. Cerebroside,
12. Cerebroside,
13. Cerebroside,
14. Cerebroside,
15. Cerebroside,
16. Cerebroside,
17. Cerebroside,
18. Cerebroside,
19. Cerebroside,
20. Cerebroside,
21. Cerebroside,
22. Cerebroside,
23. Cerebroside,
24. Cerebroside,
25. Cerebroside,
26. Cerebroside,
27. Cerebroside,
28. Cerebroside,
29. Cerebroside,
30. Cerebroside,
31. Cerebroside,
32. Cerebroside,
33. Cerebroside,
34. Cerebroside,
35. Cerebroside,
36. Cerebroside,
37. Cerebroside,
38. Cerebroside,
39. Cerebroside,
40. Cerebroside,
41. Cerebroside,
42. Cerebroside,
43. Cerebroside,
44. Cerebroside,
45. Cerebroside,
46. Cerebroside,
47. Cerebroside,
48. Cerebroside,
49. Cerebroside,
50. Cerebroside,
51. Cerebroside,
52. Cerebroside,
53. Cerebroside,
54. Cerebroside,
55. Cerebroside,
56. Cerebroside,
57. Cerebroside,
58. Cerebroside,
59. Cerebroside,
60. Cerebroside,
61. Cerebroside,
62. Cerebroside,
63. Cerebroside,
64. Cerebroside,
65. Cerebroside,
66. Cerebroside,
67. Cerebroside,
68. Cerebroside,
69. Cerebroside,
70. Cerebroside,
71. Cerebroside,
72. Cerebroside,
73. Cerebroside,
74. Cerebroside,
75. Cerebroside,
76. Cerebroside,
77. Cerebroside,
78. Cerebroside,
79. Cerebroside,
80. Cerebroside,
81. Cerebroside,
82. Cerebroside,
83. Cerebroside,
84. Cerebroside,
85. Cerebroside,
86. Cerebroside,
87. Cerebroside,
88. Cerebroside,
89. Cerebroside,
90. Cerebroside,
91. Cerebroside,
92. Cerebroside,
93. Cerebroside,
94. Cerebroside,
95. Cerebroside,
96. Cerebroside,
97. Cerebroside,
98. Cerebroside,
99. Cerebroside,
100. Cerebroside,

Die Lösung des Reagens nicht  
unvollständig, die schwache  
Reaktion hingegen ist negativ.  
Der Körper gehört also zu den Kohlenhydraten.

Der in sämtlichen Lösungsmitteln unlösliche Rückstand  
wird nach dem Schöff'schen Verfahren behandelt, eine braune  
gebräunte Masse, aus welcher sich mit konzentrierter Salzsäure  
ein wenig Glukosaminchlorhydrat gewinnen läßt.

Die Analyse des Glukosaminchlorhydrats ergab:  
C 47.6, H 6.1, N 10.7, Cl 35.6.

Ich erwähne dies nur zur Bestätigung der Angabe Gilmann's,  
daß aus mehreren Jahren vorstehend beschriebenem  
Glukosaminchlorhydrat kein Glukosamin gewonnen werden kann.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Bourquelot in seiner  
Analyse des Glukosaminchlorhydrats und des Glukosaminchlorhydrats  
keine Glukosaminchlorhydrate gefunden hat.

Monatshefte für Chemie 1901, p. 1023.  
Berl. Berichte 28, 821 (1895).  
Bull. de la Société Chimique de France 1901, p. 494 (1897).

## Zur Chemie der höheren Pilze.

### VIII. Mitteilung: Über den Weizenbrand (*Tilletia levis* Kühn und *tritici* Winter)

von

Julius Zellner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

Der Weizenbrand steht dem früher von mir untersuchten Maisbrand systematisch sehr nahe und ist bisher chemisch nicht untersucht worden. Das Material verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. A. v. Jaczewski in St. Petersburg, welcher die Güte hatte, mir eine größere Menge des mit den Pilzen infizierten Getreides zu senden. Der mit *Tilletia levis*<sup>1</sup> behaftete Weizen stammte aus der Gegend von Cherson und war 1908 geerntet worden. Das Material war hochgradig infiziert, so daß fast 20% an Sporenmehl gewonnen werden konnten. Der von *Tilletia tritici*<sup>2</sup> befallene Weizen war in Ussuri (im östlichsten asiatischen Rußland) im Jahre 1909 geerntet worden. Er lieferte bloß 4% an Sporenpulver. Die Gewinnung des letzteren geschah in der Weise, daß man das Getreide portionenweise mit einem großen Pistill verrieb, wobei die brandigen Körner zerdrückt wurden, während die gesunden unverletzt blieben. Nun wurde zunächst durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite abgesiebt und das hindurchgegangene Produkt mittels eines feinen Siebes von Bruchstücken der Fruchtschalen, Unkrautsamen u. dgl. befreit. Leider ist eine völlige Beseitigung fremder Partikeln nicht möglich, doch ist der Prozentsatz derselben sehr gering. Die an den abgesiebten Körnern und deren Fragmenten haftenden, nicht unbedeutenden

<sup>1</sup> Winter, Die Pilze, p. 277 (1884).

<sup>2</sup> Rabenhorst, Fungi Europaei; Winter, Die Pilze, p. 109.



Mengen des Sporenpulvers können durch Abschlämmen mit Petroläther gewonnen werden. Schließlich standen für die Untersuchung von *Tilletia levis* 1750 g, von *T. tritici* 820 g (im lufttrockenen Zustand) zur Verfügung.

Zunächst wurde Feuchtigkeit und Aschengehalt bestimmt.

	<i>Tilletia levis</i>	<i>Tilletia tritici</i>
Wasser.....	7.92 %	7.97 %
Asche.....	4.35 %	5.94 %

Die Petrolätherauszüge betragen bei beiden Arten etwa 1.5% und bilden dickflüssige grünlichbraune Öle mit einer krystallinischen Ausscheidung. Dieselbe besteht in beiden

	<i>Tilletia levis</i>	<i>Tilletia tritici</i>
Säurezahl.....	106.3	104.6
Verseifungszahl....	182.0	184.8
Unverseifbares ....	15.3 %	18.1 %

Fällen zum Teil aus freien Fettsäuren. Das Unverseifbare bildet zunächst eine gelbe salbenartige Masse. Wird diese in heißem Alkohol oder Essigester gelöst, so scheidet sich beim Erkalten ein weißer, wachsähnlicher, nicht krystallisierender Körper aus, welcher schon bei etwa 60° schmilzt. In der Schmelze bleiben minimale Quantitäten krystallinischer Stoffe suspendiert, welche der Ergostergruppe angehören, da sie die Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure sehr deutlich, die Liebermann'sche Reaktion allerdings weniger ausgesprochen geben. Für eine genauere Untersuchung waren die erhaltenen Mengen ganz unzureichend. Der verseifbare Anteil der Rohfette ist sehr dunkel gefärbt; aus den Seifen werden bei beiden Arten sehr dunkel gefärbte, halbfeste Fettsäuren abgeschieden. Durch Aufstreichen auf Tonplatten und Umkrystallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz lassen sich die festen Fettsäuren,



deren relative Menge nicht gering ist, in reiner Form ab-scheiden. Der Schmelzpunkt der aus *Tilletia levis* isolierten Fettsäuren lag bei 58 bis 60°, bei den aus *T. tritici* gewonnenen bei etwa 52°. In beiden Fällen liegen wohl Gemische vor. Aus-beute 0.1 bis 0.2%, auf lufttrockene Substanz bezogen. In den sauren, eigentümlich blaugrün gefärbten Unterlaugen der Fettsäureabscheidung ließ sich keine Phosphorsäure, wohl aber Glycerin in sehr kleiner Menge nachweisen.

Die Ätherauszüge, deren Gewicht etwa 0.6% beträgt, bilden sehr zähflüssige, harzige Massen, welche bei *Tilletia levis* grünlichbraun, bei *T. tritici* rotbraun gefärbt sind und einen eigentümlichen Geruch besitzen. Diese Harze sind löslich in Alkohol, Äther sowie in Chloroform und Essigester, wenig löslich in Benzol, noch weniger in Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in Petroläther. Ihre alkoholische Lösung wird durch Blei- und Kupferacetat gefällt, alkoholisches Kali färbt die Lösungen dunkler und gibt allmählich eine Trübung, Bichromat fällt gelbliche Flocken, Eisenchlorid färbt tief grünbraun. Die Säure- und Verseifungszahl konnte wegen der dunklen Farbe der Lösungen nur annähernd bestimmt werden.

	<i>Tilletia levis</i>	<i>Tilletia tritici</i>
Säurezahl.....	138.6	127.0
Verseifungszahl....	229.2	231.8

Keines der beiden Harze gibt die Storch-Morawski'sche Probe. Eine krystallisierende Säure, wie sie beim Maisbrand gefunden wurde, ließ sich nicht nachweisen.

Die alkoholischen Extrakte enthalten etwa 3% der lufttrockenen Sporenmasse. Werden dieselben konzentriert, so scheiden sich bräunliche gallertige Substanzen aus, welche in Wasser unlöslich sind und dadurch von den übrigen Körpern leicht getrennt werden können. Sie bilden getrocknet amorphe, spröde, bräunliche Massen, welche etwa folgende Eigenschaften zeigen: in heißem Wasser quellen sie, ohne sich zu lösen, von heißem starken Alkohol werden sie in der Kochhitze leicht

aufgenommen und diese Lösungen können stark mit Wasser verdünnt werden, ehe Ausscheidung erfolgt; sie werden durch Bleiacetat gelblich, durch Kupferacetat blaugrün, durch Eisenchlorid (allmählich) bräunlich und durch Kaliumbichromat gelblich gefällt. Ferner geben Kaliumquecksilberjodid und gelbes Blutlaugensalz nach Zusatz von etwas Säure Niederschläge.

Verdünnte wässrige Laugen nehmen die erwähnten Stoffe unter Quellung allmählich auf; solche Lösungen werden durch verdünnte Säuren wieder gefällt. In den alkoholischen Lösungen erzeugt alkoholische Lauge eine Trübung, welche auf der Ausscheidung eines (in Wasser löslichen) Kalisalzes beruht. Gleichzeitig färbt sich die Lösung dunkler. Dasselbe geschieht bei Zusatz von Ammoniak, welches jedoch keine Fällung bewirkt. Die Körper geben eine Säure- und Verseifungszahl.

	<i>Tilletia levis</i>	<i>Tilletia tritici</i>
Säurezahl.....	56·97	62·31
Verseifungszahl....	119·80	125·60

Es fällt auf, daß die Verseifungszahl ungefähr das Doppelte der Säurezahl beträgt. Wird die Lösung nach der Verseifung mit verdünnter Säure versetzt, so fällt ein gelbbraunlicher Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser zu einem blaß lehmfarbigen Pulver eintrocknet.

Konzentrierte Salzsäure löst in der Wärme, beim Verdünnen fallen fast farblose Flocken aus. Auch in Essigester sind die Körper löslich, wenn auch schwieriger wie in Alkohol. Aus der heiß gesättigten Lösung fallen die Körper beim Erkalten teilweise in Form von Flocken aus. Dieses Verfahren wird sich zur Reinigung empfehlen, wenn größere Mengen zur Verfügung stehen. In Chloroform sind die Stoffe nur sehr wenig löslich, gar nicht in Äther. Fehling'sche Lösung wird weder direkt noch nach dem Kochen mit Salzsäure reduziert. Die Körper enthalten reichlich Stickstoff, hingegen nur Spuren von Phosphor und Schwefel; die beiden letzteren Elemente stammen vielleicht von Verunreinigungen her.



Welcher Art sind nun diese Körper? Die Annahme, daß sie aus beigemengten Weizenfragmenten herrührende Stoffe aus der Gruppe des Gliadins seien, ist mit Rücksicht auf ihre erhebliche Menge (0·4%) und den, wie erwähnt, sehr geringen Gehalt des Materials an fremden Stoffen wohl auszuschließen. Auch spricht ihre Löslichkeit in 96prozentigem Alkohol, in Holzgeist und Essigester dagegen. Andererseits weisen ihre amorphe Beschaffenheit, der beträchtliche Stickstoffgehalt, die schwach sauren Reaktionen und einige Fällungserscheinungen auf eine nähere Beziehung zu den Eiweißkörpern hin. Ich muß die Frage vorläufig offen lassen, da ich die Stoffe noch nicht in solcher Reinheit darstellen konnte, daß eine Analyse Anhaltspunkte liefern würde.

Der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholextraktes scheidet nach dem Eindampfen und längerem Stehen im Exsikkator Krystallisationen aus. Diese wurden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Bei *Tilletia levis* scheiden sich aus der heißen Lösung beim Erkalten Krystallnadeln aus, welche kein Krystallwasser enthalten und bei 166° schmelzen; die wässrige Lösung schmeckt süßlich und ist optisch inaktiv. Der Körper ist zweifellos Mannit. In den Mutterlaugen bilden sich nach starkem Konzentrieren und einigem Stehen körnige Krystalle von Mykose, allerdings nur in geringer Menge.

Bei *Tilletia tritici* konnte nur Mykose (etwa 0·3%) nachgewiesen werden. Die Substanz ist durch ihr auffallend langsames Krystallisieren aus Wasser, die harten körnigen Krystalle, die chemische Zusammensetzung, Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen hinlänglich charakterisiert.

0·4525 g Substanz verloren beim Trocknen 0·0418 g H<sub>2</sub>O, also 9·24%, während die Formel C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> + 2 H<sub>2</sub>O 9·52% verlangt. Die obige Menge wurde in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst; diese Lösung zeigt im 1 dm-Rohr eine Drehung von +23·1° Ventzke. Daraus berechnet sich ein spezifisches Drehungsvermögen von +195°. Das Drehungsvermögen der Mykose wird zu +197 bis 199° angegeben. Die Substanz schmilzt bei 100°, wird bei 130° wasserfrei und erstarrt hierauf amorph. Verbrennung: 0·2224 g Substanz gaben 0·1433 g H<sub>2</sub>O und 0·3109 g CO<sub>2</sub> entsprechend 7·18% H und 38·13% C.

Die Mutterlaugen der Krystallisationen werden verdünnt, mit basischem Bleiacetat gereinigt und der Überschuß des Bleies mit Schwefelwasserstoff beseitigt. In einem Teile der



Flüssigkeit wurde die Anwesenheit der Glukose in bekannter Weise durch Darstellung des Glukosazons und die Reduktion der Fehling'schen Lösung nachgewiesen. Die Quantität des Traubenzuckers ist sehr gering.

Die Hauptportionen der Flüssigkeiten wurden schwach schwefelsauer gemacht und mit Kaliumquecksilberjodid versetzt. Es fallen gelbe krystallinische Niederschläge aus, deren Menge jedoch sehr gering ist. Da man erfahrungsgemäß aus solchen Niederschlägen höchstens ein Zehntel ihres Gewichtes an freien Basen erhalten kann, sah ich mich genötigt, die aus beiden Pilzarten gewonnenen Niederschläge, deren Gesamtgewicht etwa  $4\frac{1}{2}$  g betrug, gemeinsam weiter zu verarbeiten. Sie wurden zur Beseitigung des Jodes mit Wasser und feuchtem Silberoxyd verrieben, das Filtrat zur Entfernung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff behandelt und am Wasserbad eingengt. Nach längerem Stehen im Exsikkator schied sich eine geringe Menge von Krystallen ab, die Hauptmenge blieb jedoch amorph. Deshalb wurde die Substanz mit wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen und neuerdings im Exsikkator über Kalk stehen gelassen; dabei schied sich eine sehr kleine Menge nadelförmiger Krystalle ab, während die Hauptportion amorph blieb. Da mir im ganzen nur ein paar Zehntelgramm zur Verfügung standen, mußte ich mich mit einigen qualitativen Reaktionen begnügen. Die Substanz zeigt weder die Farbenreaktionen des Ustilagins noch diejenigen des Ergotins, entwickelt, mit sehr konzentrierter Lauge erhitzt, basisch reagierende Gase (hauptsächlich Ammoniak) und gibt mit Platinchlorid ein blaßrötliches Doppelsalz, welches in Wasser leicht, in starkem Alkohol nicht löslich ist. Unter dem Mikroskop erscheint es in Form kleiner, sehr undeutlich entwickelter körniger Krystalle. Durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol kann das Salz gereinigt werden. Die geringe, schließlich restierende Menge wurde zu einer Platinbestimmung verwendet.

0.1145 g Doppelsalz ergaben 0.0378 g Platin, entsprechend 33.01%.

Die Menge der Base kann höchstens 0.01% (auf luft-trockenes Material bezogen) betragen, ist also sehr gering und

unzureichend, um eine giftige Wirkung brandigen Weizens zu begründen, selbst dann nicht, wenn, was nicht bewiesen ist, der Base hochgradige toxische Eigenschaften zukommen.

Trimethylamin, welches nach Zopf in der nahverwandten *Tilletia caries* reichlich vorhanden ist, ließ sich nicht nachweisen, vielleicht nur deshalb nicht, weil das Material nicht im frischen Zustand verarbeitet wurde.

Die wässerigen Auszüge sind gelb gefärbt und zeigen grünliche Fluoreszenz. Sie werden konzentriert und mit Alkohol gefällt. Die Niederschläge sind fast farblose, fädig-klumpige Massen, die beim Trocknen im Exsikkator stark nachdunkeln. Die wässerigen Lösungen derselben opalisieren, reduzieren Fehling'sches Reagens nicht, wohl aber, wenn sie längere Zeit mit starker Salzsäure gekocht wurden. Ätzbaryt fällt gallertig, ebenso Bleizucker und Eisenchlorid. Werden die nicht zu verdünnten Lösungen in der Kälte mit verdünnter Salzsäure versetzt, so scheidet sich eine fast farblose Gallerte aus, welche in Wasser auch in der Siedehitze unlöslich, hingegen in Laugen löslich ist und daraus wieder mit Säure gefällt werden kann. Der kohlehydratartige Körper ist also in der Pflanze wohl auch an Basen (Kali) gebunden. Die mit Salzsäure erhaltene und mit Alkohol gewaschene, sehr voluminöse Fällung trocknet zu kleinen bräunlichen Krümeln ein.

Von anorganischen Bestandteilen finden sich in der wässerigen Lösung reichlich Kalium und Phosphorsäure, wenig Chlor, sehr wenig Calcium und Schwefelsäure.

Die kalt bereiteten Wasserauszüge enthalten Eiweiß, welches beim Kochen der Lösungen sich in Flocken ausscheidet. Die Menge desselben ist gering.

Weiters findet sich ein energisch wirkendes, invertierendes Enzym vor, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

1. *Tilletia levis*. In 50 cm<sup>3</sup> Pilzsaft (durch 24stündige Digestion des Sporenpulvers mit der zehnfachen Wassermenge bereitet) wurde 1 g Rohrzucker gelöst, 1/2 cm<sup>3</sup> Toluol zugesetzt und 48 Stunden stehen gelassen; hierauf wurde mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und in 20 cm<sup>3</sup> das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung bestimmt; dasselbe geschah mit einer zweiten, ebenso hergestellten Probe, bei welcher jedoch der Pilzsaft vor dem Versuch durch eine halbe Stunde gekocht worden war. Im ersten Falle (ungekochter Saft) wurden 0.3780 g Kupfer reduziert, im zweiten 0.0247 g Kupfer.



2. *Tilletia tritici*. Versuchsanordnung wie oben. Die Probe mit ungekochtem Saft ergab 0.3901 g Cu, diejenige mit gekochtem Saft 0.0327 g Cu.

In beiden Fällen sind weit über 90% des Rohrzuckers invertiert worden.

Weiters findet sich ein fettspaltendes Ferment vor. Die Versuche wurden wie in ähnlichen früheren Fällen<sup>1</sup> durchgeführt. Es kam Rüßöl und Olivenöl zur Verwendung. Die Versuchsdauer betrug 3 Wochen. Es zeigte sich, daß die fettspaltende Wirkung eine weit schwächere war wie beim Maisbrand. Doch ist dies vielleicht darin begründet, daß das Sporenmaterial bereits 2 bis 3 Jahre gelegen hatte.

			Rüßöl		Olivenöl	
			Säurezahl	Prozente Fett gespalten	Säurezahl	Prozente Fett gespalten
1	Öl allein, zu Beginn des Versuches.....		4.9	2.7	7.2	3.7
2	Öl allein, zu Ende des Versuches (nach 3 Wochen)...		5.0	(2.8)	7.2	3.7
3	Öl mit nativem Sporenpulver versetzt, zu Ende des Versuches	<i>Tilletia levis</i>	20.5	11.6	24.1	12.5
		<i>Tilletia tritici</i>	17.9	10.1	22.8	11.9
4	Öl mit Sporenpulver versetzt, welches durch 4 Stunden bei 110° getrocknet worden war, zu Ende des Versuches	<i>Tilletia levis</i>	5.8	3.3	8.1	4.2
		<i>Tilletia tritici</i>	6.2	3.5	8.4	4.4
5	Verseifungszahl .....		177.3	—	192.0	—

Dem in Kolonne 4 angeführten Sporenpulver wurde etwas mehr Wasser zugesetzt als dem nativen Sporenmaterial, so

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1906, p. 119.



daß der schließliche Feuchtigkeitsgehalt derselbe war. Die Erhöhung der Säurezahlen in Kolonne 4 gegenüber denen in Kolonne 1 und 2 erklärt sich daraus, daß durch die Öle etwas Pilzfett (von hohem Säuregehalt) aus den Sporen extrahiert wurde.

Der mit zehnprozentiger Lauge bereitete alkalische Auszug lieferte ganz ähnliche Stoffe, wie ich sie aus dem Maisbrand<sup>1</sup> erhalten hatte. Mit Rücksicht auf ihre wenig verlockenden Eigenschaften habe ich sie in diesem Falle nicht näher untersucht.

Der in Lauge unlösliche Rückstand wurde nach dem Scholl'schen Verfahren<sup>2</sup> weiter behandelt und schließlich eine schwarzbraune Masse erhalten, aus welcher man durch Behandlung mit rauchender Salzsäure ohne Schwierigkeit Glukosamin darstellen konnte.

0.4412 g aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierter Substanz lieferten 0.2910 g AgCl; dies entspricht einem Chlorgehalt von 16.31%. Salzsäures Glukosamin enthält 16.47% Chlor.

Somit sind im Weizenbrand nunmehr folgende Stoffe nachgewiesen:

- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| 1. flüssige Fettsäuren,                              | 11. eine Base,                       |
| 2. feste Fettsäuren,                                 | 12. ein wasserlösliches Kohlehydrat, |
| 3. ein wachsartiger Körper,                          | 13. in Alkali lösliche Kohlehydrate, |
| 4. ergosterinartige Körper,                          | 14. Eiweiß,                          |
| 5. Glycerin,   | 15. ein invertierendes Ferment,      |
| 6. Harz,   | 16. ein fettspaltendes Ferment,      |
| 7. ein in Alkohol löslicher Stoff unbekannter Natur, | 17. chitinhaltige Gerüstsubstanz.    |
| 8. Mannit,   |                                      |
| 9. Mykose,   |                                      |
| 10. Glukose,   |                                      |

Vergleicht man die chemische Zusammensetzung der beiden *Tilletia*-Arten mit derjenigen des Maisbrandes, so fällt, wie zu erwarten war, eine weitgehende Übereinstimmung

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1910, p. 454.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1908, p. 1023.

zuerst ins Auge. Es sind aber auch so bemerkenswerte Unterschiede vorhanden, daß es möglich wäre, die Sporen der beiden Gattungen auf chemischem Wege voneinander zu unterscheiden, falls dies auf morphologischem Wege nicht möglich wäre.

Dieser Umstand legt den Gedanken nahe, daß in Fällen, wo die anatomisch-mikroskopische Untersuchung nur ungenügende Anhaltspunkte bietet, die chemische Untersuchung der systematischen Botanik Dienste leisten könnte.

Der in Lauge unauflösliche Rückstand wurde nach dem Scholl'schen Verfahren weiter behandelt und schließlich eine

Schwärzungs-Masse erhalten, aus welcher man durch Behandlung mit rauchender Salzsäure ohne Schwierigkeit Glukose

darstellen konnte. Die Glukose wurde durch Salzsäure in Maltose umgewandelt. Die Maltose wurde durch Salzsäure in Glukose umgewandelt. Die Glukose wurde durch Salzsäure in Maltose umgewandelt. Die Maltose wurde durch Salzsäure in Glukose umgewandelt.

Somit sind im Weizenbrand namentlich folgende Stoffe nachgewiesen:

1. flüssige Festsäuren
2. feste Festsäuren
3. ein wasserlöslicher Körper
4. ein wasserlöslicher Körper
5. ein wasserlöslicher Körper
6. ein wasserlöslicher Körper
7. ein wasserlöslicher Körper
8. ein wasserlöslicher Körper
9. ein wasserlöslicher Körper
10. Glukose

Vergleicht man die chemische Zusammensetzung der beiden Türlia-Arten mit derjenigen des Maisbrandes, so fällt

Monatshefte für Chemie, 1910, p. 454.  
Monatshefte für Chemie, 1908, p. 1023.



## Studien über Adsorption in Lösungen.

### II. Abhandlung:

### Die dualistische Natur der Adsorptionsercheinungen

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der  
k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

Im Jahre 1908 hat Morris W. Travers<sup>1</sup> die Ansicht ausgesprochen, daß die Adsorption von Gasen durch Kohle kein einheitlicher Vorgang sein dürfte; daß hier neben Adsorption auch eine Lösung des Gases in der Kohle stattfinden könnte, weil sich der Ausdruck für die Verteilung der adsorbierten Substanz bei steigender Temperatur der einfachen Form des für Lösungen geltenden Henry'schen Gesetzes nähert. Ein solches Verhalten von Gasen ist auch schon von Wilh. Ostwald<sup>2</sup> aus den Versuchen von Joulin mit Kohle und Kohlendioxyd gefolgert worden, doch ist es erst James W. Mc. Bain<sup>3</sup> gelungen, einen experimentellen Beweis dafür zu erbringen, daß bei der Adsorption von Wasserstoff durch Kohle tatsächlich auch eine Diffusion des Gases in das Innere der Kohle, also eine Lösung stattfindet. A. Titow<sup>4</sup> hat später auch die Gültig-

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 61, 241. Die früheren Arbeiten dieses Forschers (Proc. Royal Soc., 78, A, 9) waren mir nicht zugänglich.

<sup>2</sup> Lehrb. der allg. Chemie, II. Aufl., Bd. 2<sup>3</sup>, p. 235.

<sup>3</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 68, 471 (1910),

<sup>4</sup> Ibidem, 74, 641 (1910).



keit des Henry'schen Gesetzes für diesen Fall, innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls nachgewiesen.

Wir haben demnach die Aufnahme von Gasen durch Kohle nicht als eine Adsorption, sondern als einen dualistischen Vorgang aufzufassen, wobei man aber nicht so weit zu gehen braucht wie Ida Frances Homfray,<sup>1</sup> welche den ganzen Vorgang der Aufnahme von Gasen durch Holzkohle als eine Lösungserscheinung auffaßt.<sup>2</sup>

Es entsteht nun die Frage, ob nicht auch bei der «Adsorption in Lösungen» neben eigentlicher Adsorption eine teilweise Diffusion der gelösten Substanz in das Innere des Adsorbens, also eine Lösung stattfindet?

Travers (l. c.) hält dies für wahrscheinlich; man darf aber nicht außer acht lassen, daß die Adsorption von Gasen und die Adsorption aus Lösungen zwei Vorgänge sind, die doch nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind, da bei der letzteren das Lösungsmittel zweifellos eine wichtige Rolle spielt. Davis<sup>3</sup> hat nun wirklich geglaubt, aus seinen Versuchen über die Aufnahme von Jod durch Kohle den Schluß ziehen zu können, daß auch hier neben Adsorption die Bildung einer starren Lösung statthat, da er hierbei nach einem rasch eintretenden ersten Gleichgewichtszustand eine noch mehrere Wochen dauernde geringe Aufnahme von Jod durch die Kohle konstatieren konnte.

Dieses Resultat erinnert sehr lebhaft an einen alten Versuch, der von Saussure bei seinen grundlegenden Studien über die Adsorption von Gasen ausgeführt worden ist.<sup>4</sup> Saussure fand nämlich, daß bei der Adsorption von Sauerstoff durch Kohle auch nach Jahren kein unveränderlicher Zustand eintrat, da die Menge des Sauerstoffs stetig abnahm. Er erklärte diese Erscheinung durch die Annahme einer chemischen Wirkung und ich glaube, daß eine solche auch bei dem Versuche von Davis angenommen werden könnte.

<sup>1</sup> Ibidem, 74, 129 (1910).

<sup>2</sup> Es mag hier übrigens erwähnt werden, daß nach P. Mülfarth (Drude's Ann. der Phys.) auch die Aufnahme von Gasen durch Glaspulver dem Henry'schen Gesetze gehorcht.

<sup>3</sup> Trans. Chem. Soc., 91, 1666 (1907).

<sup>4</sup> Ostwald's Lehrb. der allg. Chemie, II. Aufl., Bd. 23, p. 229.

Abgesehen davon erscheinen überhaupt solche Versuche mit Kohle als Adsorbens nicht beweiskräftig genug, um einen so wichtigen Schluß auf die Natur der Adsorption in Lösung ziehen zu dürfen. Es lassen sich gegen dieselben zwei Einwände machen: Erstens können, wie Mc. Bain (l. c.) hervorgehoben hat, durch Okklusion von kleinen Mengen der Lösung in Hohlräumen der Kohleteilchen Fehler bedingt werden. Eine zweite Fehlerquelle erblicke ich in dem Umstande, daß bei lange fortgesetztem Schütteln von Kohle mit einer Lösung ein Zerbröckeln einzelner Kohleteilchen eintreten kann. Wenn das aber stattfindet, dann werden frische Oberflächen gebildet, die eine weitere Adsorption des in Lösung befindlichen Stoffes bewirken müssen.

Bei der Anwendung einer Faser als Adsorbens ist eine solche während des Versuches stattfindende Zerkleinerung praktisch ausgeschlossen; und auch der erste, von Mc. Bain gemachte Einwand wird bei solchen Fasern, welche, wie Wolle und Seide, kein Lumen besitzen, im Hinblick auf ihre außerordentlich feine Struktur kaum Geltung haben. Sie sind daher für derartige Versuche besser geeignet als Kohle.

Bei der Adsorption von Säuren durch Wolle ist nun eine solche, längere Zeit dauernde, sehr langsam verlaufende Aufnahme von Säure nach dem einmal erreichten Gleichgewicht, also ein solcher Vorgang, wie er nach Davis bei Jod und Kohle stattfindet, nicht zu konstatieren. Ich habe solche Versuche sowohl mit Salzsäure, wie auch mit Schwefelsäure ausgeführt. Es wurden die betreffenden Lösungen, nachdem das Gleichgewicht erreicht war, noch etwa 10 Tage unter zeitweisem Schütteln mit der Wolle in Berührung gelassen und täglich einmal auf ihren Säuregehalt untersucht. Eine Abnahme des letzteren war in keinem Falle nachweisbar!

Hierbei wurde aber eine andere Beobachtung gemacht, welche hier mitgeteilt werden möge. Es zeigte sich, daß die Schnelligkeit, mit welcher das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird, nicht allein von der Natur der adsorbierten und adsorbierenden Substanz abhängt, wie man offenbar bisher angenommen hatte, sondern auch von der Konzentration der angewendeten Lösung.



So z. B. wird in einer Lösung, welche 0.5 g HCl in 250 cm<sup>3</sup> (und 5 g Wolle) enthält, das Gleichgewicht in einer Viertelstunde erreicht, während bei Anwendung von 0.25 g HCl unter sonst gleichen Umständen die Adsorption der Säure erst nach 1 1/2 Stunden aufhört.

Um die Frage, ob bei der Aufnahme von Säuren durch Wolle neben Adsorption auch Lösung stattfindet, zu entscheiden, schien es mir am besten, diesen Vorgang in möglichst verdünnten Lösungen zu studieren. Daß Adsorptionen in Lösungen überhaupt im Anfang, also bei den niedrigsten Konzentrationen scheinbar unregelmäßig verlaufen und erst in einem gewissen Stadium die Formel

$$\frac{\sqrt[x]{C_1}}{C_2} = K$$

Geltung hat, ist gewiß schon manchem auf diesem Gebiete tätigen Forscher aufgefallen, aber noch niemals einer Beachtung wert gehalten worden. Und doch liegt gerade hier der Schlüssel zur Lösung der oben aufgeworfenen Frage.

Betrachtet man nämlich die Resultate solcher Adsorptionsversuche, die sich über ein größeres Konzentrationsgebiet erstrecken, so bemerkt man häufig, daß mit steigender Verdünnung ein Kleinerwerden des Wurzelexponenten der obigen Formel eintritt. Bei den vor kurzem in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Arthur Pollak veröffentlichten Versuchen ergibt die Rechnung, daß bei den in Tabelle III angeführten Versuchen Nr. 1, 2 und 3, für die Verteilung von Oxalsäure zwischen Wasser und Wolle der Wurzelexponent  $x = 2.19$  zu einer annähernden

Konstanz des Ausdruckes  $\frac{\sqrt[x]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$  führt, während derselbe für die Versuche in konzentrierteren Lösungen (Nr. 4, 5, 6) den Wert 4 besitzt:

Bei einem  $x = 2.19$  ist

für Nr. 1. ....	$K = 0.10$
2. ....	0.102
3. ....	0.12



Bei den Versuchen mit Essigsäure (l. c., Tabelle VI) erhält man für die ersten drei Versuche bei einem  $x = 1.395$  (statt 1.75 wie für Nr. 4, 5, 6) sogar eine ausgezeichnete Konstanz:

Für Nr. 1.....	$K = 0.454$
"      2.....	0.453
"      3.....	0.454

Dadurch wird die Möglichkeit angedeutet, daß bei noch verdünnteren Lösungen  $x$  gleich Eins werden könnte, wodurch sich die obige Exponentialformel in die einfache Form des Henry'schen Gesetzes, das für Lösungsvorgänge charakteristisch ist, verwandeln würde. Bei den Versuchen mit Schwefelsäure (Tabelle II) und Bernsteinsäure (Tabelle V) zeigt sich zwar in verdünnteren Lösungen ein Steigen des  $x$  (bei Schwefelsäure für Versuch Nr. 2 und 3 ist das  $x$  ungefähr  $= 7.5$ ; bei Bernsteinsäure für Versuch Nr. 1 und 2  $= 2.12$ ). Damit ist aber natürlich nicht ausgemacht, daß bei noch größeren Verdünnungen das  $x$  nicht auch kleiner wird. Bei Schwefelsäure ist dies tatsächlich der Fall (siehe weiter unten).

Um nun solche Versuche mit äußerst verdünnten Lösungen durchführen zu können, mußte zunächst ermittelt werden, wie weit man in der Verdünnung gehen kann, um noch die nach erfolgter Säureaufnahme in den Lösungen verbliebenen Säuremengen durch Titration bestimmen zu können. Die Grenze liegt, wenn man Phenolphthalein als Indikator anwendet,<sup>1</sup> für Salzsäure bei etwa 0.028 g und für Schwefelsäure bei zirka 0.04 g pro Liter. Genau titrierbar sind aber nur etwa zehnmal so starke Lösungen, während man bei jenen Verdünnungen, welche hier angewendet werden mußten, die bis zu der angegebenen Grenze heruntergingen, bei Anwendung von Phenolphthalein und  $1/50$ -normaler Lauge mehr Säure findet als die Lösungen tatsächlich enthalten. Man kann aber die Größe dieses Fehlers leicht bestimmen, wenn man sich eine solche Reihe von äußerst verdünnten Lösungen, wie man sie zu den Versuchen verwenden will, mit genau bekanntem Säuregehalte

<sup>1</sup> Ich glaube, daß in diesem Falle Phenolphthalein der geeignetste Indikator sein dürfte.

herstellt und diese titriert. Es zeigt sich dann, daß die erhaltenen Werte zwar von den direkt gefundenen verschieden sind, man erhält aber eine vollkommen analoge Zahlenreihe, woraus folgt, daß die durch direkte Titration gefundenen, nicht korrigierten Zahlen als Vergleichswerte ganz gut brauchbar sind, da der oben erwähnte Fehler bei allen diesen Titrationen ungefähr gleich groß ist.

In den folgenden Tabellen sind die angewendeten Mengen und die erhaltenen Resultate zusammengestellt, wobei noch bemerkt werden mag, daß nur für die stärkeren Lösungen 5 g Wolle und 250 cm<sup>3</sup> Flotte (wie bei den schon früher veröffentlichten Versuchen), für die anderen aber ein Mehrfaches dieser Mengen genommen wurde, weil hier entsprechend größere Anteile der Flotten für die Titrationen angewendet werden mußten.

Tabelle I.

Nummer des Versuches	Gramm HCl				$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
	an- gewendet	in Flotte geblieben	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0.007	0.00214	0.00486	70	2.3
2	0.01	0.00266	0.00734	73	2.7
3	0.03	0.00874	0.0213	71	2.4
4	0.05	0.01657	0.0334	67	2.02

Tabelle II.

Nummer des Versuches	Gramm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
	an- gewendet	in Flotte geblieben	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0.01	0.001025	0.008975	90	8.7
2	0.02	0.002005	0.018	90	9
3	0.04	0.00401	0.036	90	9
4	0.05	0.0047	0.0453	90.6	9.6



Wenn man berücksichtigt, daß bei diesen Versuchen eine besondere Genauigkeit der Resultate nicht erwartet werden kann, so muß man die Konstanz der in der letzten Vertikalreihe der Tabellen enthaltenen Zahlen als eine sehr befriedigende bezeichnen. Die Fehler werden hier auch noch durch die Art der Berechnung dieser Zahlen erheblich vergrößert, weil ja nur die Menge von Säure, welche der Lösung entzogen worden ist, direkt bestimmt werden kann. Wenn nun diese z. B. zu groß gefunden wird, so wird der Wert für die Säureaufnahme, welche durch Subtraktion erhalten wird, um denselben Betrag kleiner sein, der schließlich bei Berechnung des Wertes für  $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$  resultierende Fehler mithin entsprechend vergrößert. Es wäre daher besser, wenn man in solchen Fällen nur die Prozentzahlen für die von einem Adsorbens aufgenommene Menge (fünfte Vertikalreihe der Tabellen I und II) in Betracht ziehen würde.

Die obigen Versuche haben also ergeben, daß auch bei der Adsorption in Lösungen ein Lösungsvorgang stattfindet. Bei Salzsäure sowohl wie bei Schwefelsäure tritt mit dem Verdünnterwerden der Adsorptionslösungen zunächst ein Fallen des  $x$  (siehe oben) ein, bis es schließlich  $= 1$  wird, wodurch die für Adsorptionen geltende Exponentialformel in jene des Henry'schen Gesetzes übergeht. Bis zu einer Konzentration von (rund)  $0.05 \text{ g Säure pro } 250 \text{ cm}^3$  werden also Salzsäure und Schwefelsäure von der Substanz der Wolle gelöst; von hier ab, also bei größeren Konzentrationen der angewendeten Säurelösungen, zeigt der Vorgang den Charakter einer Adsorption, ohne daß man heute schon sagen könnte, ob nicht auch noch weiter eine Diffusion von Säure in das Innere der Faser stattfindet.

Aus den obigen Tabellen ist weiters ersichtlich, daß im »Lösungsbereiche« von Schwefelsäure 90%, von Salzsäure 70% von der Faser aufgenommen worden sind. Schwefelsäure ist demnach bei den stattgehabten Versuchsbedingungen in der Wolle leichter »löslich« als Salzsäure, und zwar stehen diese Löslichkeiten zueinander im Verhältnis von 9 : 7.



Die in der I. Mitteilung gemachte Angabe, daß bei der Adsorption aus verdünnteren Lösungen Schwefelsäure stärker als Salzsäure adsorbiert wird und sich dieses Verhältnis erst bei größeren Konzentrationen der angewendeten Lösungen umkehrt, findet nunmehr seine Erklärung: Salzsäure wird tatsächlich von Wolle stärker adsorbiert als Schwefelsäure; bei geringeren Konzentrationen erscheint die Aufnahme der Schwefelsäure nur deshalb größer, weil hier, wo die eigentliche Adsorption erst anfängt, die größere Löslichkeit dieser Säure in der Wolle stärker zum Ausdruck kommt.

Man muß nun aber die Frage aufwerfen, ob bei der Adsorption in konzentrierteren Lösungen überhaupt Lösung von Säure in der Wolle stattfindet!

Wenn man die in der Literatur mehrfach ausgesprochene Ansicht, daß eine Diffusion in das Innere eines festen oder starren Adsorbens nur sehr langsam stattfindet, für richtig hält, dann müßte man diese Frage mit »Nein« beantworten, da die Aufnahme von Mineralsäuren aus konzentrierteren Lösungen sehr rasch erfolgt.

Auch diese Frage konnte durch das Experiment beantwortet werden. Gibt man nämlich die für einen Adsorptionsversuch in konzentrierterer Lösung bestimmte Säuremenge nicht auf einmal zu der in Wasser befindlichen Wolle, sondern in kleinen Anteilen, so zwar, daß zunächst eine Säureaufnahme aus sehr verdünnter Lösung, also eine Lösung der Säure in der Wolle stattfindet, dann wird nach Beendigung des Versuches die Wolle einen Teil der aufgenommenen Säure in gelöster Form enthalten müssen. Die Gesamtmenge der aufgenommenen Säure müßte also in diesem Falle größer sein als jene, welche aus einer Lösung aufgenommen wird, welcher man gleich anfangs die ganze Säuremenge zugefügt hat — wenn in dem letzteren Falle nicht auch dieselbe Säuremenge von der Wolle gelöst wird, wie beim ersten Versuch. Aus den Tabellen I und II und den in der ersten Mitteilung enthaltenen Tabellen I und II läßt sich berechnen, daß diese Differenz etwa 0.04 g betragen müßte.

Die Versuche, welche mit (rund) 0.5 g HCl, 5 g Wolle und 250 cm<sup>3</sup> Wasser durchgeführt wurden, haben nun ergeben, daß

in beiden Fällen (die oben beschrieben worden sind) dieselbe Menge von Salzsäure aufgenommen wird. Bei dem ersten Versuch (allmählicher Säurezusatz) entsprachen  $10\text{ cm}^3$  der Adsorptionslösung (nach eingetretenem Gleichgewicht)  $10\cdot3\text{ cm}^3$  Lauge, bei dem zweiten  $10\cdot25\text{ cm}^3$  Lauge. Wenn bei dem zweiten Versuch nur Adsorption stattgefunden hätte, so hätte der Laugenverbrauch viel (um etwa  $1\text{ cm}^3$ ) größer sein müssen. Dasselbe Resultat erhielt ich auch bei Versuchen mit Schwefelsäure.

Endlich sei noch erwähnt, daß die aufgenommene Säuremenge auch von der Art, wie die Wolle der Säurelösung zugefügt wird (auf einmal oder in Partien), unabhängig ist, daß also hier keine »Gewöhnung« stattfindet, wie sie z. B. Bayliss<sup>1</sup> bei Kongorot und Filtrierpapier nachgewiesen hat.

Das Ergebnis dieser Versuche gestattet die zwei folgenden Schlußfolgerungen zu ziehen:

1. Die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle ist ein dualistischer Vorgang: in den verdünntesten Lösungen findet nur Lösung von Säure in der Wolle, in konzentrierteren Lösungen Lösung und Adsorption statt.

2. Die Raschheit, mit welcher eine Substanz von einem starren Adsorbens aufgenommen wird, ist kein Kennzeichen für eine stattgefundene Adsorption, da auch eine Diffusion in das Innere eines Adsorbens — bei Anwendung konzentrierterer Adsorptionslösungen — rasch erfolgen kann. —

Eine eigentümliche Erscheinung habe ich bei der Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide beobachtet. In einer früheren Abhandlung<sup>2</sup> hatte ich schon erwähnt, daß bei einer gewissen Konzentration (Versuch Nr. 1 der dort befindlichen Tabelle) der Ausdruck  $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$  eine auffallende Abweichung von der Regel zeigt. Bei allen bisher studierten Fällen steigt nämlich dieser

<sup>1</sup> Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, p. 411.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1911, 319.



Ausdruck mit fallender Konzentration der angewendeten Adsorptionslösungen, während hier das Gegenteil eingetreten war. Die Vermutung, daß ein Versuchsfehler vorliegt, hat sich bei der Wiederholung dieses Versuches als nicht richtig erwiesen, da hierbei das gleiche Resultat erhalten wurde.<sup>1</sup> Die weiteren Angaben für diesen Versuch, wie auch für zwei andere, die in noch verdünnteren Lösungen durchgeführt worden waren, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle III.

Nummer des Versuches	Menge der			Pikrinsäure			$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
	Seide	Pikrinsäure	Flotte	in der Flotte geblieben	aufgenommen in Gramm	in Proz.	
1	1 g	0.005 g	100 cm <sup>3</sup>	0.0036 g	0.0014	28	39
2	1	0.01	100	0.0072	0.0028	28	39
3	1	0.02	100	0.01	0.01	50	100

Für diese Versuche ist die Seide durch Behandeln in einer Lösung von 4 g konzentrierter Salzsäure pro Liter gereinigt worden. Ihr Wassergehalt betrug 7.36%.

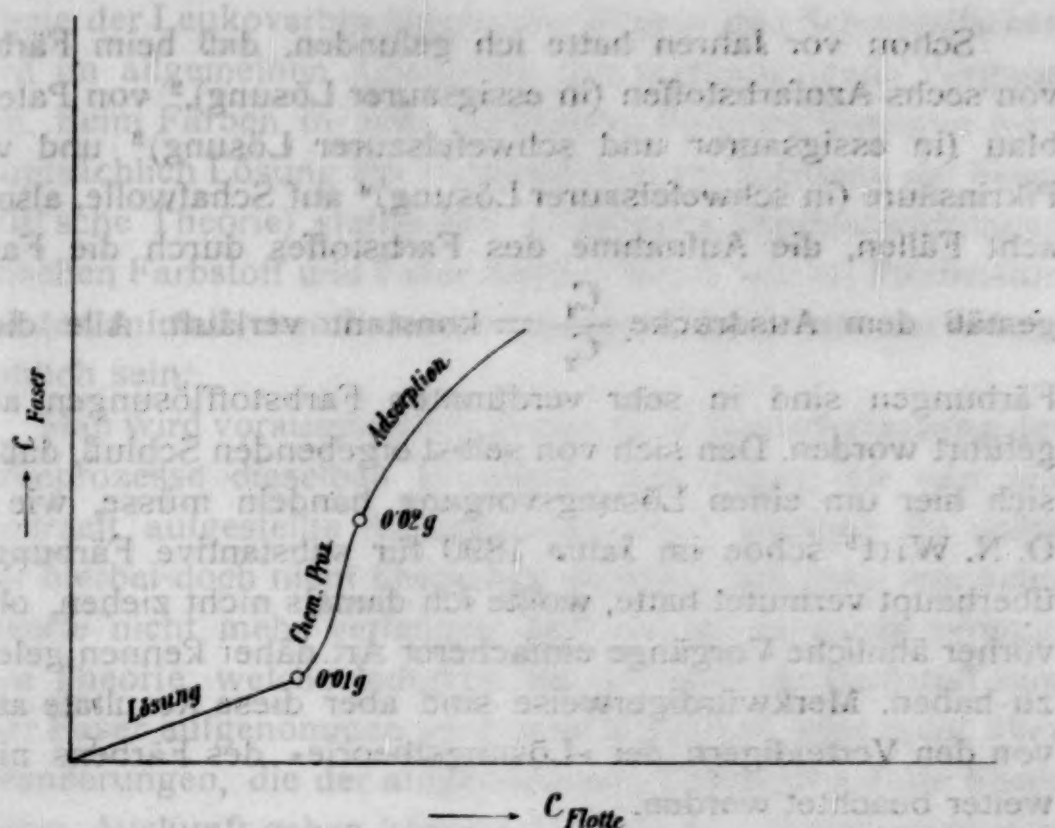
Aus diesen Versuchen folgt, daß bei sehr stark verdünnten Lösungen (bis etwa 0.01 g Pikrinsäure pro 100 cm<sup>3</sup>, Versuch Nr. 1 und 2) die Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide eine Lösungserscheinung ist. Bei etwas höherer Konzentration (0.01 bis 0.02 g Pikrinsäure pro 100 cm<sup>3</sup>) findet eine auffallende Steigerung der Farbstoffaufnahme statt. Bei noch höheren Konzentrationen folgt die Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide, wie schon früher Walker und Applcyard<sup>2</sup> gefunden hatten, dem Gesetze der Adsorption.

<sup>1</sup> Früher hatte ich — bei vierwöchentlicher Einwirkung von Pikrinsäurelösung auf Seide — für die adsorbierte Säuremenge die Zahl 0.011 g gefunden; die Wiederholung des Versuches — bei dreimonatlicher Dauer — ergab 0.01 g.

<sup>2</sup> Journ. of the Chem. Soc., 1896, p. 1334.



Die den ganzen Verlauf der Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide darstellende Kurve besitzt darnach ungefähr folgende Form:



In dem Konzentrationsbereich von 0.01 bis 0.02 g Pikrinsäure pro 100 cm<sup>3</sup> ist der Vorgang offenbar ein chemischer Prozeß. Eine andere Erklärung scheint kaum möglich, und zwar aus folgenden Gründen: Erstens sind die bei diesen Versuchen vorkommenden Konzentrationsunterschiede sehr gering, so daß eine besondere Änderung in der Zusammensetzung der (sehr verdünnten) Lösung, also etwa ein den Vorgang bedingendes Auftreten größerer Mengen von nicht dissoziierter Farbsäure in der Lösung, wohl nicht angenommen werden kann. Zweitens hat der Versuch, die nach der kolorimetrischen Methode ermittelten Farbstoffmengen in den Lösungen nach Beendigung der Aufnahme, auch durch Titration mit Lauge und Lakmoid als Indikator zu bestimmen, ergeben, daß in diesen Lösungen die Pikrinsäure zum größten Teil in gebundenem Zustand enthalten war.

Es ist dies also ein Fall, bei welchem das Auftreten von Lösung, chemischer Prozeß und Adsorption

nebeneinander mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden konnte.<sup>1</sup>

Schon vor Jahren hatte ich gefunden, daß beim Färben von sechs Azofarbstoffen (in essigsaurer Lösung),<sup>2</sup> von Patentblau (in essigsaurer und schwefelsaurer Lösung)<sup>3</sup> und von Pikrinsäure (in schwefelsaurer Lösung)<sup>4</sup> auf Schafwolle, also in acht Fällen, die Aufnahme des Farbstoffes durch die Faser gemäß dem Ausdrucke  $\frac{C_1}{C_2} = \text{konstant}$  verläuft. Alle diese

Färbungen sind in sehr verdünnten Farbstofflösungen ausgeführt worden. Den sich von selbst ergebenden Schluß, daß es sich hier um einen Lösungsvorgang handeln müsse, wie es O. N. Witt<sup>5</sup> schon im Jahre 1890 für substantive Färbungen überhaupt vermutet hatte, wollte ich damals nicht ziehen, ohne vorher ähnliche Vorgänge einfacherer Art näher kennen gelernt zu haben. Merkwürdigerweise sind aber diese Resultate auch von den Verteidigern der »Lösungstheorie« des Färbens nicht weiter beachtet worden.

Auf Grund des nunmehr vorliegenden Tatsachenmaterials ist man berechtigt, zu sagen, daß Adsorption in Lösung überhaupt kein einheitlicher Vorgang ist. Bei allen Vorgängen, die man bisher als Adsorption bezeichnet hat, wird man damit zu rechnen haben, daß neben eigentlicher Adsorption auch Lösung stattfindet. In einem Falle wird Lösung, in anderen Fällen Adsorption überwiegen. Für die Aufnahme aus sehr verdünnten Adsorptionslösungen ist ja das alleinige Auftreten von Lösung nachgewiesen worden und ebenso könnte es Fälle geben, wo nur Adsorption allein vorkommt. In vereinzelten Fällen wird

<sup>1</sup> Da Seide gegen Säuren weniger widerstandsfähig ist als Schafwolle, so wäre es möglich, daß die zu diesen Versuchen verwendete Seide bei der Reinigung eine Veränderung erlitten hat. Es könnte also sein, daß der hier beobachtete Verlauf der Farbstoffaufnahme bei normaler Seide nicht stattfindet.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1900, p. 845.

<sup>3</sup> Zeitschr. für Farben- und Textilchemie, 1903, p. 255.

<sup>4</sup> Ibidem, 1903, p. 256.

<sup>5</sup> Lehne's Färberzeitung, 1890/91, p. 1.



endlich auch eine teilweise chemische Wechselwirkung zwischen aufgenommener Substanz und Adsorbens aufzufinden sein.

Bei der Aufnahme von Farbstoffen durch Fasern, also bei substantiven Färbungen und wahrscheinlich auch bei der Aufnahme der Leukoverbindungen der Küpen- und Schwefelfarben wird im allgemeinen Adsorption der vorherrschende Vorgang sein. Beim Färben in sehr verdünnten Farbstofflösungen wird hauptsächlich Lösung des Farbstoffes in der Substanz der Faser (Witt'sche Theorie) stattfinden. Chemische Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Faser werden wohl, wie bei Pikrinsäure und den animalischen Fasern, vorkommen, aber stets nur nebensächlich sein.

Man wird voraussichtlich gegen diese neue Auffassung der Färbeprozesse dieselben Einwände wie gegen die von mir seinerzeit aufgestellte Adsorptionstheorie<sup>1</sup> machen. Es sollte aber hierbei doch nicht übersehen werden, daß man von einer Theorie nicht mehr verlangen darf, als sie zu geben vermag. Eine Theorie, welche lediglich die Art, wie ein Farbstoff von einer Faser aufgenommen wird, zum Inhalt hat, wird nicht über Veränderungen, die der aufgenommene Farbstoff auf der Faser erfährt, Auskunft geben können. Um dies zu erfahren, wird man die einzelnen Fälle speziell untersuchen müssen, was bisher noch kaum geschehen ist.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1894, p. 705.

<sup>2</sup> Siehe diesbezüglich die Bemerkung auf p. 327 meiner Abhandlung »Zur Kenntnis der Pikrinsäurefärbungen«, Monatshefte für Chemie, 1911.



endlich auch eine teilweise chemische Wechselwirkung zwischen aufgenommener Substanz und Adsorbens eintreten kann.

Bei der Aufnahme von Farbstoffen durch Fasern, also bei substantiven Färbungen und wahrscheinlich auch bei der Aufnahme der Leukoverbindungen der Küpen- und Schwefelfarben wird im allgemeinen Adsorption der vorherrschende Vorgang sein. Beim Färben in sehr verdünnten Farbstofflösungen wird hauptsächlich Lösung des Farbstoffes in der Substanz der Faser (Wittsche Theorie) stattfinden. Chemische Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Faser werden wohl, wie bei Pikrinsäure und den animalischen Fasern, vorkommen, aber stets nur neben- sächlich sein.

Man wird voraussichtlich gegen diese neue Auffassung der Färbeprozesse dieselben Einwände wie gegen die von mir seinerzeit aufgestellte Adsorptionstheorie machen. Es sollte aber hierbei doch nicht übersehen werden, daß man von einer Theorie nicht mehr verlangen darf, als sie zu geben vermag. Eine Theorie, welche lediglich die Art, wie ein Farbstoff von einer Faser aufgenommen wird, zum Inhalt hat, wird nicht über Veränderungen, die der aufgenommene Farbstoff auf der Faser erfährt, Auskunft geben können. Um dies zu erfahren, wird man die einzelnen Fälle speziell untersuchen müssen, was bisher noch kaum geschehen ist.

1. Monatshefte für Chemie, 1886, p. 705.  
2. Siehe diesbezüglich die Bemerkung auf p. 382 meiner Abhandlung: "Über die Färbung der Pflanzensubstanzen", Monatshefte für Chemie, 1911.

3. Monatshefte für Chemie, 1900, p. 540.  
4. Zeitschr. für Farberf. u. Textilchemie, 1903, p. 255.  
5. Ibid., 1903, p. 256.  
6. Ibid., 1903, p. 257.

## Verhalten von Nitrosomonoarylharnstoffen gegen primäre Amine und Phenole

von

J. Haager.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der  
k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

Während aliphatische und aliphatisch-aromatische Nitrosomonoarylharnstoffe bereits seit langem bekannt sind,<sup>1</sup> wurden aromatisch substituierte Nitrosomonoarylharnstoffe erst später dargestellt<sup>2</sup> und in ihren wichtigsten, zumeist physikalischen Eigenschaften beschrieben.

Von dem chemischen Verhalten der Nitrosomonoarylharnstoffe war nur ihre große Zersetzlichkeit, die zu phenolartigen Körpern führt, bekannt; außerdem sind auch vergebliche Versuche, durch Reduktion der NO-Gruppe zu Hydrazinmolekülen  $H_2N-N(CONH_2)Ar$  zu gelangen, ausgeführt worden.

Später beobachteten Hantzsch und Wechsler<sup>3</sup> die Bildung von Syndiazotat aus Nitrosodiphenylharnstoff durch wässriges Alkali. Bei der Darstellung von Phenylisocyanat<sup>4</sup> aus Phenylharnstoff durch Einwirkung von salpetriger Säure wurde von R. Doht und J. Haager das Verhalten von Nitrosophenylharnstoff gegen Säure und Alkali beschrieben.

Der interessante Verlauf dieser Prozesse gab mir Veranlassung, noch andere Reaktionen mit aromatischen Nitrosomonoarylharnstoffen auszuführen. Vor allem wurde eine Kondensation

<sup>1</sup> Ann. Chem., 199, 280.

<sup>2</sup> J. pr. Chemie, 59, 281.

<sup>3</sup> Ann. Chem., 325, 244.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 844.

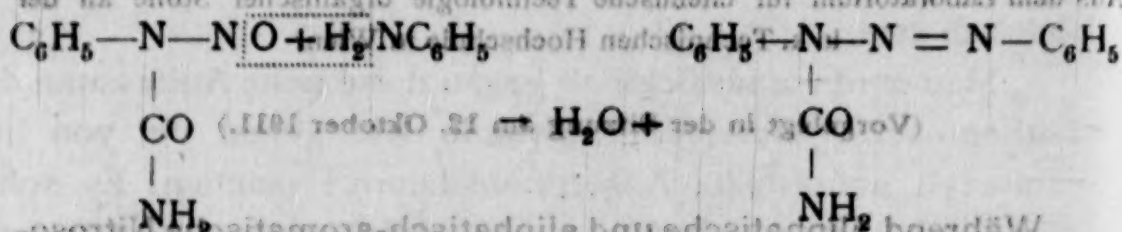


mit Anilin versucht, um dadurch Carbaminsäuresubstitutionsprodukte der Diazoamidokörper zu erhalten.

## I. Nitrosoarylharnstoffe und primäre Amine.

### 1. Nitrosophenylharnstoff und Anilin.

Vor allem wurde eine Kondensation mit Anilin versucht, um dadurch Carbaminsäurederivate der Diazoamidokörper zu erhalten. Nitrosophenylharnstoff sollte nach folgender Gleichung reagieren:



Mengt man Nitrosophenylharnstoff mit Anilin (25 g mit 25 cm<sup>3</sup>) und erwärmt rasch auf zirka 100°, so tritt Lösung ein und es beginnt bei dieser Temperatur unter starkem Schäumen eine lebhafte Reaktion, die ohne weiteres Erwärmen in einigen Minuten zu Ende geht. Es entweicht bei der angegebenen Temperatur wenig NH<sub>3</sub>, dessen Menge aber stark steigt, wenn man nach Eintritt der Reaktion noch weiter erwärmt. Hat man nicht zu viel Anilin genommen, so erstarrt das Ganze beim Erkalten krystallinisch. Nicht zweckmäßig ist es, den Überschuß an Anilin durch Salzsäure zu entfernen, da sich beim Ansäuern ein roter Farbstoff bildet, der den Krystallblättchen innig anhaftet und selbst durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht vollständig wieder entfernt werden kann. Leicht gelingt die Aufarbeitung dagegen, wenn man Äther zusetzt, wodurch auch die Krystallbildung befördert wird, falls zu viel Anilin sie verhindert hat. Überschuß von Äther ist zu vermeiden, weil die ausgeschiedenen Krystalle sich darin sonst lösen. War der angewandte Nitrosoharnstoff ganz trocken, so kann man zur Trennung von Anilin auch Benzol benützen. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist der gewonnene Körper leicht rein zu erhalten; er schmilzt bei 147° und gibt für Phenylharnstoff stimmende Analysenwerte:



- I. 0.2012 g Substanz gaben 0.4547 g  $\text{CO}_2$  und 0.1079 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0.1560 g Substanz gaben bei 15° C. und 752 mm 27.8 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$
C .....	61.63	—	61.77
H .....	5.96	—	5.88
N .....	—	20.67	20.59

Von anderen Reaktionsprodukten wurde nichts isoliert, da der Prozeß in dieser Art ziemlich kompliziert verläuft, was bei der Lebhaftigkeit der Reaktion begreiflich erscheint. Der Gang der Reaktion wurde daher bei dieser Versuchsanordnung nicht näher verfolgt.

## 2. Nitrosophenylharnstoff und *p*-Toluidin.

Erwärmt man das Gemisch von Nitrosophenylharnstoff und *p*-Toluidin, so läßt sich aus den Reaktionsprodukten in der angegebenen Weise *p*-Tolylharnstoff isolieren. Die Analyse des aus kochendem Wasser krystallisierten Produktes vom Schmelzpunkt 181 bis 182° ergab nachstehende Werte:

0.1529 g Substanz gaben 0.3582 g  $\text{CO}_2$  und 0.0929 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$
C .....	63.90	—	64.00
H .....	6.75	—	6.67

## 3. Nitrosophenylharnstoff und *m*-Xylidin.

Nimmt man als Base *m*-Xylidin und erwärmt dieses mit Nitrosophenylharnstoff, so erhält man *m*-Xylharnstoff, der, aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 206° zeigt. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Wert:

0.2300 g Substanz gaben bei 16° und 752 mm 19.7 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>
N . . . . .	9.87	9.76

Bezüglich der Erklärung dieser Tatsachen sei auf das Folgende verwiesen, wo der Gang der Reaktion leicht genauer verfolgt werden konnte.

Da, wie erwähnt, eine direkte Einwirkung der Komponenten eine zu lebhafte Reaktion zur Folge hat, daher zu weiteren Prozessen Veranlassung gibt, z. B. Farbstoffbildung, und auch eine Kondensation im Sinne der eingangs aufgestellten Gleichung in dieser Art nicht erzielt werden konnte, so wurde versucht, dieselbe in Lösung herbeizuführen.

#### 4. Nitrosophenylharnstoff und Anilin.

Unter Einhaltung geeigneter Bedingungen erhält man tatsächlich Diazoamidokörper, indessen keine Carbaminsäurederivate, sondern z. B. aus Nitrosophenylharnstoff und Anilin unter Abspaltung von Carbaminsäure Diazoamidobenzol.

Als geeignetestes Lösungsmittel erwies sich Methylalkohol. Gut getrockneter Nitrosophenylharnstoff (15 g) wurde in mit 70 cm<sup>3</sup> Holzgeist versetztes Anilin (18 g) in dem Maße eingetragen, als Lösung eintrat; dann wurde filtriert und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Das Ganze zeigt sich hierauf von prächtigen zitronengelben Krystallen durchsetzt, die zumeist, ohne umkrystallisiert zu werden, bereits einen konstanten Schmelzpunkt von 98° geben. Das beim Absaugen erhaltene Filtrat trübt sich beim Versetzen mit wenig Wasser und gibt eine flockige Ausscheidung, die bei einigem Stehen krystallinisches Gefüge annimmt. Diese Krystalle zeigen einen höheren Schmelzpunkt, sie sind nicht mehr homogen. Durch Aufnehmen mit Ligroin, worin der gelbe Bestandteil leicht löslich ist, während der ungefärbte ungelöst zurückbleibt, kann man die beiden Körper leicht voneinander trennen.



Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol ist der gelbe Körper leicht rein zu erhalten und schmilzt bei der eben angegebenen Temperatur von  $98^{\circ}$ . Die Analyse ergab für Diazoamidobenzol stimmende Werte:

I. 0.1983 g Substanz gaben 0.5308 g  $\text{CO}_2$  und 0.1008 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1502 g Substanz gaben bei  $14^{\circ}$  und 752 mm  $27.6 \text{ cm}^3 \text{ N}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3$
C .....	73.00	—	73.09
H .....	5.65	—	5.58
N .....	—	21.37	21.32

Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wurde daraus Phenol und Anilin erhalten und in bekannter Weise die Umlagerung in das isomere *p*-Amidoazobenzol vorgenommen, dessen Chlorhydrat bei der Elementaranalyse nachstehende Zusammensetzung zeigte:

0.2012 g Substanz gaben 0.4555 g  $\text{CO}_2$  und 0.0938 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}$
C .....	61.74	61.80
H .....	5.18	5.15

Aus der Wasserfällung erhält man beim Extrahieren mit Ligroin neben dem löslichen Diazoamidobenzol noch einen Rückstand, der Phenylharnstoff ist (Schmelzpunkt  $147^{\circ}$ ).

Die Analyse ergab:

I. 0.1926 g Substanz gaben 0.4352 g  $\text{CO}_2$  und 0.1031 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1474 g Substanz gaben bei  $18^{\circ}$  und 749 mm  $26.5 \text{ cm}^3 \text{ N}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_7\text{H}_8\text{ON}_2$
C .....	61.63	—	61.76
H .....	5.95	—	5.88
N .....	—	20.48	20.59



Sein Acetylprodukt wurde nach Walther und Wlodekowski<sup>1</sup> durch Behandlung des Phenylharnstoffes in Pyridinlösung mit Acetylchlorid dargestellt. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmolz der Acetylphenylharnstoff bei 184° und gab bei der N-Bestimmung folgendes Resultat:

0.1727 g Substanz gaben bei 14° und 744 mm 23.7 cm<sup>3</sup> N.

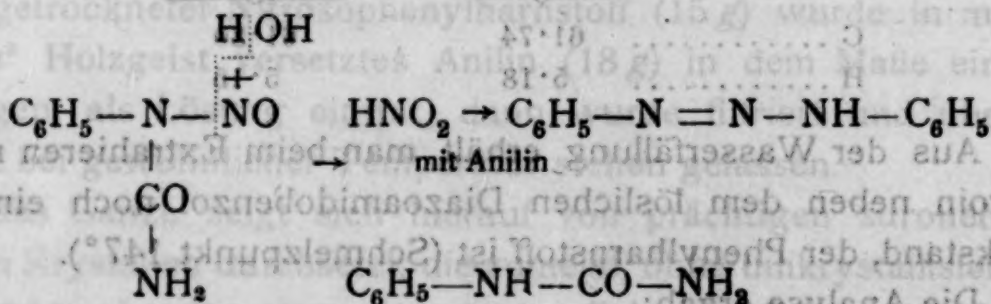
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
N .....	15.81	15.73

Die Einwirkung von Nitrosophenylharnstoff auf Anilin führte in diesem Falle zur Bildung von Diazoamidobenzol und Phenylharnstoff, aber auch zu keinem Carbaminsäurederivat des Diazoamidobenzols, wie es nach der bereits erwähnten Gleichung zu erwarten gewesen wäre.

Um die Entstehung der genannten Körper aus dem Nitrosoprodukt und dem primären Amin zu erklären, kann man annehmen, daß der Nitrosophenylharnstoff hydrolytisch in Phenylharnstoff und HNO<sub>2</sub> zerfällt, die durch Einwirkung auf Anilin die Bildung von Diazoamidobenzol verursacht.

#### Gleichung I.

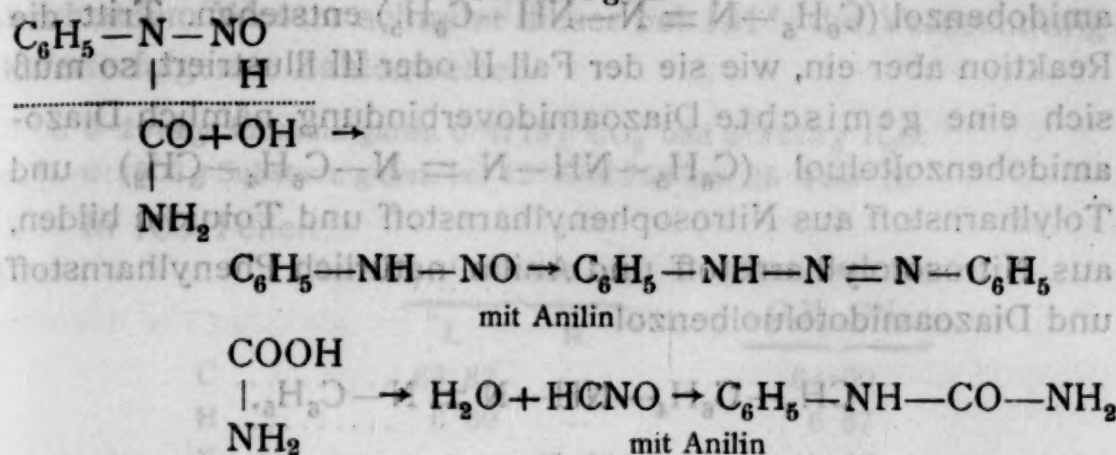


Durch Wasseraufnahme kann aber der Zerfall auch anders eintreten; es ergibt sich dadurch eine zweite Möglichkeit zur Erklärung des Prozesses. Nitrosophenylharnstoff kann durch Aufnahme eines Moleküls Wasser primär auch in Diazobenzol und Carbaminsäure zerfallen; während jenes mit Anilin Diazoamidobenzol gäbe, würde die Carbaminsäure durch Austritt

<sup>1</sup> J. pr. Chemie (2), 59, 272.

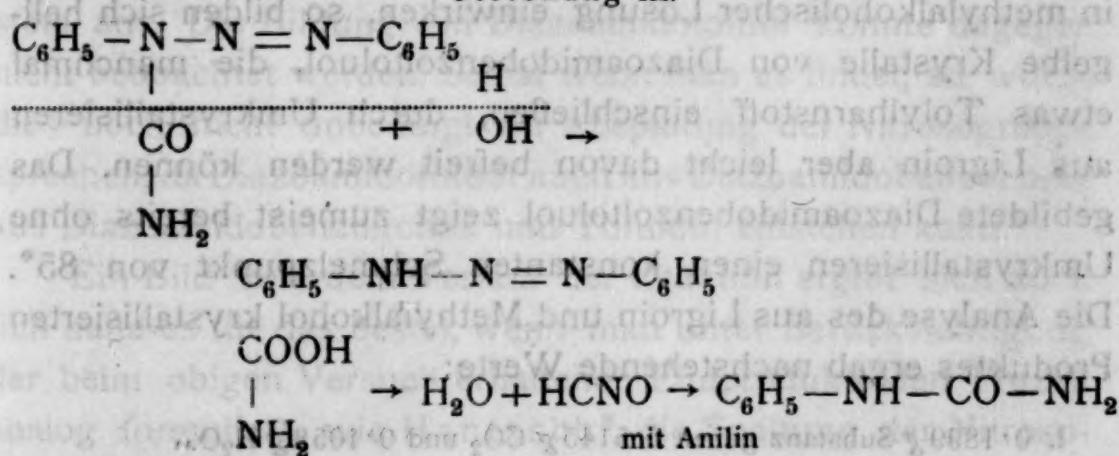
von  $\text{H}_2\text{O}$  Cyansäure liefern, die in ihrer Einwirkung auf Anilin zum Phenylharnstoff führen könnte.

Gleichung II.



Völlig gleich mit diesem Erklärungsversuch ist der, wenn man intermediär die Bildung von Carbaminsäurediazoamidobenzol annimmt, aus dem durch Hydrolyse einerseits Diazoamidobenzol, andererseits Carbaminsäure, respektive Cyansäure und Phenylharnstoff resultieren würde.

Gleichung III.

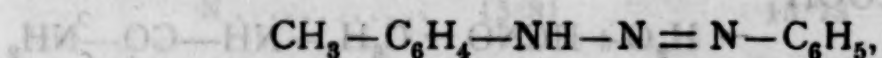


Da sich die beiden letzten Fälle nur durch die Reihenfolge der intermolekular verlaufenden Reaktion unterscheiden, so kann man naturgemäß keine Auswahl zwischen diesen zweien treffen.

Um so leichter gelingt es aber, zu beurteilen, ob die Reaktion unter Abspaltung von salpetriger Säure oder von Carbaminsäure verläuft, man braucht anstatt Anilin nur Toluidin oder anstatt Phenylharnstoff Tolyharnstoff nach obigen Gleichungen zur Kondensation zu bringen.



Findet diese im Sinne der ersten Gleichung statt, so muß Phenylharnstoff und Diazoamidotoluol ( $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ ), respektive Tolyharnstoff und Diazoamidobenzol ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ ) entstehen. Tritt die Reaktion aber ein, wie sie der Fall II oder III illustriert, so muß sich eine gemischte Diazoamidoverbindung, nämlich Diazoamidobenzoltoluol ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$ ) und Tolyharnstoff aus Nitrosophenylharnstoff und Toluidin bilden, aus Nitrosotolyharnstoff und Anilin natürlich Phenylharnstoff und Diazoamidotoluolbenzol



das sich aber von dem oben möglichen gemischten Diazoamidokörper nicht unterscheidet, da beide desmotrop sind.

### 5. Nitrosophenylharnstoff und *p*-Toluidin.

Läßt man diese Körper im Verhältnis, wie es die Gleichungen erfordern (1 Molekül Nitrosoprodukt auf 2 Moleküle Amin), in methylalkoholischer Lösung einwirken, so bilden sich hellgelbe Krystalle von Diazoamidobenzoltoluol, die manchmal etwas Tolyharnstoff einschließen, durch Umkrystallisieren aus Ligroin aber leicht davon befreit werden können. Das gebildete Diazoamidobenzoltoluol zeigt zumeist bereits ohne Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 85°. Die Analyse des aus Ligroin und Methylalkohol krystallisierten Produktes ergab nachstehende Werte:

I. 0.1899 g Substanz gaben 0.5145 g  $\text{CO}_2$  und 0.1058 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1558 g Substanz gaben bei 15° und 748 mm 27.1 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$
C .....	73.90	—	73.93
H .....	6.19	—	6.16
N .....	—	20.06	19.91

Die nach der Kondensation vom Diazoamidokörper abgesaugte Mutterlauge scheidet beim Verdünnen mit Wasser



hauptsächlich *p*-Tolylharnstoff und nur mehr wenig Diazoamidobenzotoluol ab. Nach dem Trennen der beiden Körper mit Ligroin und Umkrystallisieren des *p*-Tolylharnstoffes aus kochendem Wasser schmilzt dieser bei 181°; die Verbrennung lieferte folgende Zahlenwerte:

I. 0.2014 g Substanz gaben 0.4713 g CO<sub>2</sub> und 0.1213 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1602 g Substanz gaben bei 12° und 756 mm 25.4 cm<sup>3</sup> N.

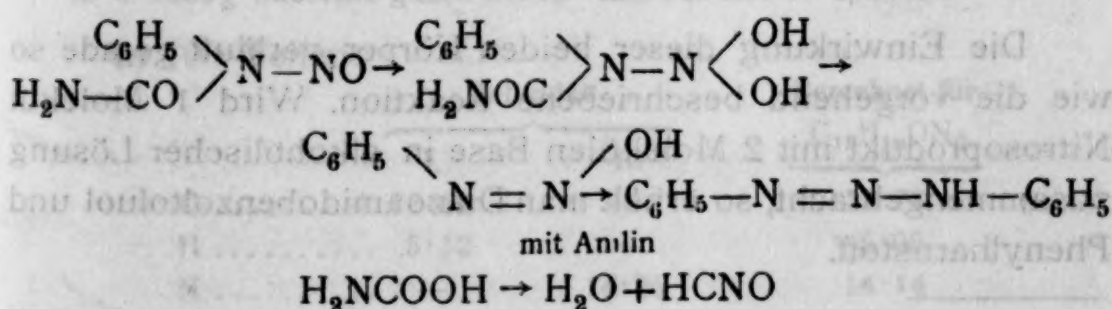
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>
C .....	63.82	—	64.00
H .....	6.69	—	6.67
N .....	—	18.70	18.66

Der Versuch ergibt also, daß eine direkte Kondensation unter intermediärer Bildung von Carbaminsäure, wie sie durch die Gleichungen II oder III dargestellt ist, und keine Abspaltung der Nitrosogruppe stattfindet, was bei der lockeren Bindung derselben leicht hätte eintreten können. Die Nitrosogruppe tritt bei den mannigfaltigsten Reduktionsversuchen bekanntlich stets aus. Die Bildung von Diazoamidotoluol konnte dagegen nicht beobachtet werden. Selbst wenn man es findet, so würde dies noch nicht unbedingt für Abspaltung der Nitrosogruppe sprechen, da Diazoamidotoluol auch aus Diazoamidobenzol oder aus Diazoamidobenzotoluol und Toluidin entstehen kann.<sup>1</sup>

Ein Bild von dem Verlauf der Reaktion ergibt sich auch (ich halte es für das beste), wenn man unter Berücksichtigung der beim obigen Versuch erhaltenen Endprodukte den Prozeß analog formuliert, wie Hantzsch<sup>2</sup> die Spaltung der Nitrososäureanilide durch Alkalien in Säuren und Diazotate darstellt.

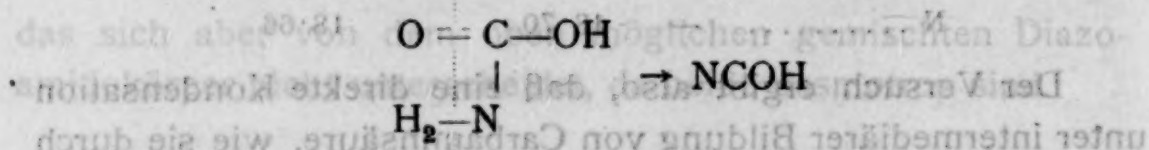
Gleichung IV.



<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 13.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 30, 626; Ann. Chem., 325, 330 u. a. a. O.

Darnach lagert sich zuerst an die NO-Gruppe Wasser an, wie Hantzsch die Addition von Alkalihydroxyd auf Grund der Parallele mit der Nitrogruppe annimmt, welche bei gewissen Polynitrokörpern tatsächlich beobachtet wurde. Das erhaltene Additionsprodukt zerfällt nach dem Prinzip, daß intramolekular reagierende Gruppen auch räumlich benachbart sind, in Syn-diazobenzol und Carbaminsäure. Bei dieser erfolgt nach derselben Regel Abspaltung von Wasser (aus den räumlich in Nachbarstellung befindlichen Gruppen entstanden) und Bildung von Cyansäure, welcher nach dieser Entstehung die normale Konstitution zukäme:



Fast wäre zwischen den Gleichungen II oder III und der Gleichung IV eine experimentell begründete Auswahl möglich; denn in den ersteren Fällen muß Diazoamidobenzoltoluol  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ , im letzteren aber Diazoamidotoluolbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$  entstehen. Wenn zwar die gemischten Diazoamidokörper nach H. Goldschmidt und J. Holm<sup>1</sup> die Imidogruppe an dem negativeren Radikal (hier am Toly) gebunden haben, was für die Hantzsch'sche Darstellungsweise spräche, so zeigt aber Diazoamidobenzoltoluol andererseits auch Desmotropie, da es in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln nach beiden Formeln zu reagieren vermag,<sup>2</sup> wodurch eine Entscheidung nicht möglich ist.

## 6. Nitroso-*p*-tolylharnstoff und Anilin.

Die Einwirkung dieser beiden Körper verläuft gerade so wie die vorgehend beschriebene Reaktion. Wird 1 Molekül Nitrosoprodukt mit 2 Molekülen Base in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so erhält man Diazoamidobenzoltoluol und Phenylharnstoff.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 21, 1021 und 2563 ff.

<sup>2</sup> V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch, 2, 1, 344.



### 7. Nitroso-*m*-tolylharnstoff und *m*-Toluidin

kondensieren ziemlich glatt in analoger Weise zu Diazoamido-*m*-toluol,<sup>1</sup> das, aus leicht siedendem Petroläther umkrystallisiert, unscharf bei 50° schmilzt.

Eine Verbrennung lieferte nachstehendes Resultat:

0.1638 g Substanz gaben 0.4482 g CO<sub>2</sub> und 0.0988 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>
C .....	74.62	74.67
H .....	6.70	6.66

## II. Nitrosoarylharnstoffe und Phenole.

Wie aus dem Mechanismus der Reaktion von Nitrosoharnstoffen mit primären Basen zu erwarten ist, tritt auch mit Phenolen und deren Derivaten Kondensation ein unter Bildung von Oxyazoverbindungen.

### 1. Nitrosophenylharnstoff und Phenol.

15 g Nitrosophenylharnstoff (1 Molekül), in 60 cm<sup>3</sup> Eiswasser suspendiert, wurden in eine Auflösung von 9.5 g Phenol (1 Molekül) in 60 cm<sup>3</sup> Wasser und 6 g NaOH (1½ Moleküle) unter Kühlung und Rühren einlaufen gelassen. Man erhält eine gelbrote Lösung, aus der beim Ansäuern Benzolazophenol in orangegelben Nadelchen ausfällt, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 152° schmelzen; die Analyse des Produktes ergab folgende Werte:

I. 0.1732 g Substanz gaben 0.4614 g CO<sub>2</sub> und 0.0798 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1390 g Substanz gaben bei 18° und 748 mm 17.5 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>
	I.	II.	
C .....	72.66	—	72.73
H .....	5.12	—	5.05
N .....	—	14.25	14.14

<sup>1</sup> J. pr. Chemie (2), 65, 444.



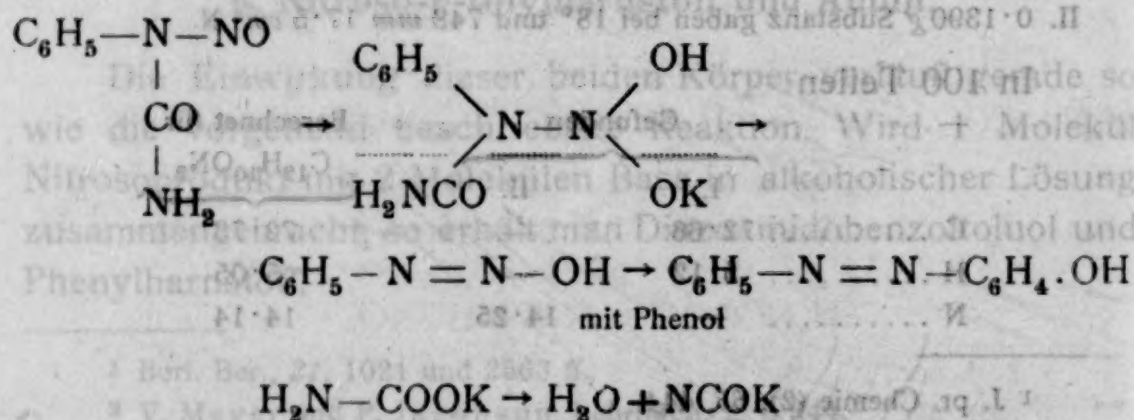
Beim Ansäuern des alkalischen Kondensationsproduktes tritt Gasentwicklung und deutlicher Geruch von Cyansäure auf, der von den wiederholten Darstellungen von Harnstoffen bekannt war. Um die Cyansäure auch auf chemischem Wege zu erkennen, wurden in die abgekühlte alkalische Lösung, in der die Farbstoffbildung bereits vor sich gegangen war, 13 g salzsaures Anilin (1 Molekül) eingetragen und mit Essigsäure angesäuert. Man beobachtet nun keine Gasentwicklung mehr, auch tritt der charakteristische Geruch der Cyansäure nicht mehr auf, da diese mit dem hinzugefügten Anilin Phenylharnstoff gebildet hat. Durch fraktionierte Krystallisation konnte der Phenylharnstoff vom Azokörper getrennt werden. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 147°; eine Stickstoffbestimmung ergab nachstehendes Resultat:

0.1716 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 31 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub>
N .....	20.69	20.59

Was die Veranschaulichung dieses Prozesses anbetrifft, so schließt sie sich an die Reaktion der Amine vollständig an. Es wird wieder nicht die Nitrosogruppe, sondern der Acidylrest abgespalten, der sich unter Bildung von Cyansäure und Wasser weiter verändert. Unter der Annahme, daß sich an die Nitrosogruppe Alkalihydroxyd anlagert, kann man dem Reaktionsverlauf folgendes Bild geben:



Es war um so erfreulicher, das Auftreten der freien Cyansäure bei dieser Reaktion beobachten zu können, da dadurch ein neuer Beweis auch für die seinerzeit von R. Doht und mir gegebene Erklärung zur Bildung von Phenylisocyanat<sup>1</sup> aus Nitrosophenylharnstoff gewonnen ist. Von Interesse ist ferner die Beziehung zwischen Carbaminsäure und Cyansäure, nach der man berechtigt wird, diese als Anhydrid der Carbaminsäure aufzufassen.

## 2. Nitrosophenylharnstoff und Resorcin.

Werden äquimolekulare Mengen dieser Körper in gleicher Weise wie bei der Reaktion mit Phenol zur Einwirkung gebracht, so erhält man eine dunkelrote Lösung, aus der beim Ansäuern Benzolazoresorcin mit roten Nadeln ausfällt; zugleich tritt Gasentwicklung ein und man beobachtet wieder den charakteristischen Geruch der Cyansäure. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das erhaltene Benzolazoresorcin bei 161°; es hat bei einer Stickstoffbestimmung nachstehendes Resultat gegeben:

0.1641 g Substanz gaben bei 15° und 750 mm 18.7 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_2$
N .....	13.20	13.09

In gleicher Weise wurde die Reaktion unter anderem mit *o*- und *m*-Oxybenzoesäure und den beiden Naphtholen durchgeführt. Sie gelingt auch, wenn man statt des Nitrosophenylharnstoffes dessen Homologe nimmt.

## 3. *p*-Nitrosotolyharnstoff und Resorcin,

in äquimolekularen Mengen unter den erwähnten Versuchsbedingungen zur Einwirkung gebracht, geben *p*-Toluolazo-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 851.



resorcin vom Schmelzpunkt 183 bis 184° und cyansaures Alkali. Von dem aus verdünntem Alkohol krystallisierten Azoprodukt wurde eine Verbrennung gemacht.

0.1826 g Substanz gaben 0.4577 g CO<sub>2</sub> und 0.0873 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C .....	68.36	68.41
H .....	5.31	5.26

Statt Hydroxyde der Alkalien kann man mit demselben Erfolge auch deren Carbonate benützen, ebenso auch in alkoholischer Lösung arbeiten. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die Nitrosoarylharnstoffe in ihrem Verhalten zu primären Aminen und Phenolen vollständig dem von H. v. Pechmann<sup>1</sup> in dieser Hinsicht untersuchten Nitrosoacetanilid gleichen.

Zusammengefaßt ergibt sich aus vorliegender Arbeit:

Nitrosomonoarylharnstoffe kondensieren in alkoholischer Lösung mit primären aromatischen Basen zu Diazoamidokörpern, welche die aromatischen Kerne beider Komponenten enthalten, und zu Arylharnstoffen, welche die Kerne der Basen enthalten; daraus ergibt sich, daß die Nitrosoharnstoffe den Rest der Carbaminsäure CONH<sub>2</sub> abspalten und nicht die Nitroso-Gruppe. Ähnlich verläuft der Prozeß, wenn man das Gemisch der Komponenten erwärmt. Nitrosoarylharnstoffe reagieren ferner mit alkalischen oder auch mit alkoholischen Lösungen von Phenolen und deren Derivaten unter Bildung von Oxyazokörpern und cyansauren Alkalien, die durch Abspaltung von —CONH<sub>2</sub> aus den Nitrosoharnstoffen entstanden sind.

Herrn Prof. Dr. W. Suida, in dessen Laboratorium ich die Arbeit ausführte, sei auch an dieser Stelle für freundschaftliche Unterstützung mein Dank ausgesprochen.



## Über die Produkte der Kondensation von Methylcarbazol und Phtalsäureanhydrid

von

stud. phil. **Franz Ehrenreich.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 19. Oktober 1911.)

Durch Kondensation äquimolekularer Mengen Carbazol und Phtalsäureanhydrid, erhielt Stümmer<sup>1</sup> Carbazol-N-Phtaloylsäure, gleichzeitig konnte er das Entstehen geringer Mengen einer Säure vom Schmelzpunkt 312° beobachten, die er vermutungsweise als Carbazol-C-Monophtaloylsäure ansprach.

Ich habe diese Säure nach den Angaben von Stümmer dargestellt und dieselbe mit einem nach der Vorschrift von Scholl und Neovius<sup>2</sup> dargestellten Präparat von Carbazol-Diphtaloylsäure verglichen, wobei die Identität beider Säuren sichergestellt werden konnte.

Im Anschluß an die Arbeit Stümmers habe ich, von Herrn Prof. Goldschmiedt veranlaßt, den Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion bei Methylcarbazol und Phtalsäureanhydrid studiert, wobei der Eintritt des Phtalsäurerestes an den Stickstoff ausgeschlossen war.

Unter Anwendung äquimolekularer Mengen von Methylcarbazol und Phtalsäureanhydrid entsteht als Hauptprodukt Methylcarbazolphtaloylsäure, daneben in geringen Mengen Methylcarbazoldiphtaloylsäure; die Ausbeute an Diphtaloyl-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 28, 411 (1907).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 44, 1249 (1911).

säure wird jedoch bei Anwendung der doppelten Menge von Phtalsäureanhydrid beträchtlich erhöht.

Meine Untersuchungen waren größtenteils abgeschlossen, als die Arbeit von Scholl und Neovius<sup>1</sup> erschien, welche die Darstellung von Carbazoldiphtaloylsäure mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaktion zum Gegenstand hat.

#### **Darstellung von Methylcarbazol.**

Nach Graebe<sup>2</sup> wird ein Teil Carbazolkalium im Bombenrohr mit der fünf- bis sechsfachen Menge Jodmethyl 4 Stunden auf 170 bis 190° erhitzt. Ich erhielt nach dieser Methode stets intensiv blau gefärbte Produkte, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol zwar den für Methylcarbazol angegebenen Schmelzpunkt von 87° zeigten, jedoch niemals vollkommen farblos zu erhalten waren.

Ich versuchte daher Jodmethyl bei niedrigerer Temperatur auf Carbazolkalium einwirken zu lassen und fand, daß schon bei Zimmertemperatur in der kürzesten Zeit nahezu quantitative Umsetzung erfolgte. Das so entstandene Methylcarbazol war farblos und zeigte nach Auswaschen des bei der Reaktion gebildeten Jodkaliums mit Wasser sogleich den richtigen Schmelzpunkt.

In ebenso glatter Weise wurde Methylcarbazol durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Carbazolkalium erhalten. Carbazolkalium wurde in der Kälte mit einem Überschuß von Dimethylsulfat 1 bis 2 Stunden stehen gelassen, das Reaktionsprodukt zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats mit ammoniakhaltigem Wasser digeriert und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute war auch hier nahezu quantitativ.

#### **Phtaloylierung von Methylcarbazol.**

In meinen Kondensationsversuchen verwendete ich mit Vorteil Benzol als Lösungsmittel. Veranlaßt hierzu wurde ich

<sup>1</sup> Berl. Ber., 44, 1250 (1911).

<sup>2</sup> Annalen, 202, 23 (1880).



durch die Untersuchungen, welche Halla<sup>1</sup> kürzlich im hiesigen Laboratorium über die Verwendbarkeit von Benzol als Lösungsmittel bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion durchgeführt hat. 9 g Phtalsäureanhydrid und 10 g Methylcarbazol wurden mit 300 cm<sup>3</sup> Benzol übergossen und bei Wasserbadtemperatur allmählich 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach achtstündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt, eine kompakte, dunkelgefärbte Masse, wurde nach Abgießen des Benzols mit Eisstückchen versetzt und dann nach Zusatz von Salzsäure 12 Stunden stehen gelassen; die anfangs zähe Masse wurde körnig und färbte sich lichtgrün. Nach Entfernen der salzsauren Lösung wurde der Rückstand durch einige Stunden in der Kälte mit Ammoniak digeriert, wobei alles bis auf einen kleinen Rest in Lösung ging. Auf Zusatz von Salzsäure fiel aus der ammoniakalischen Lösung ein flockiger, weißer Niederschlag aus, der nach sorgfältigem Waschen mit Wasser getrocknet wurde. Ausbeute 15 g. Das völlig trockene Rohprodukt wurde vorerst erschöpfend mit Benzol in der Siedehitze extrahiert. Der benzolische Extrakt hinterließ nach Abdestillieren des Benzols einen harzigen Rückstand, welcher in Ammoniak gelöst wurde. Aus dieser Lösung konnten durch fraktionierte Fällung mit Salzsäure und Umkrystallisieren der mittleren Fraktion aus heißem Wasser geringe Mengen Benzoylbenzoesäure gewonnen werden. Aus dem in Benzol ungelöst gebliebenen Reaktionsprodukt wurde durch Extraktion mit heißem Alkohol ein Körper erhalten, der in schönen schwach gelbgefärbten Rhomben krystallisierte und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol farblos erhalten wurde. Er zeigte einen Schmelzpunkt von 232°. Ausbeute 8 g.

Wie die näheren Untersuchungen ergaben, lag hier Methylcarbazol-Monophtaloylsäure vor. Die mit Alkohol erschöpfend extrahierte Masse wurde durch anhaltendes Kochen mit einem großen Überschuß von Eisessig in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten schied sich ein Körper in farblosen Nadeln

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 32, 637 (1911); siehe auch G. Heller und K. Schülke, Berl. Ber., 51, 3627 (1908).



ab, welcher bei  $330^{\circ}$  unter Zersetzung schmolz und den Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig nicht mehr änderte. Ausbeute 3 g.

Auf Grund der Analyse wurde dieser Körper als Methylcarbazol-Diphtaloylsäure erkannt. Es entsteht demnach bei der Einwirkung von äquimolekularen Mengen Phtalsäureanhydrid auf Methylcarbazol in Benzollösung, als Hauptprodukt Methylcarbazol-Monophtaloylsäure, als Nebenprodukt Methylcarbazol-Diphtaloylsäure und geringe Mengen von Benzoylbenzoesäure. Die Ausbeute von Methylcarbazol-Diphtaloylsäure konnte bei dieser Reaktion, wie zu erwarten war, durch Anwendung der doppelten Menge Phtalsäureanhydrid beträchtlich erhöht werden.

Es wurden ferner auch Kondensationsversuche unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt. Die hierbei gefundenen Resultate können dahin zusammengefaßt werden, daß dieses Verfahren zur Darstellung von Methylcarbazol-Monophtaloylsäure weniger geeignet erscheint, hingegen günstigere Resultate bezüglich der Ausbeute an Methylcarbazol-Diphtaloylsäure erzielen läßt.

#### Methylcarbazol-Monophtaloylsäure.

Die Säure krystallisiert in großen, schön ausgebildeten Rhomben vom Schmelzpunkt  $232^{\circ}$ . Sie ist löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sie eine charakteristische kirschrote Färbung, die auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure in Grün umschlägt.

0.3972 g Substanz verbrauchen zur Neutralisation  $12.4 \text{ cm}^3$  einer  $\frac{1}{10}$  normalen

Lauge.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$
Molekulargewicht . . . . .	320	329

I. 0.2200 g Substanz gaben 0.6150 g Kohlendioxyd und 0.0928 g Wasser.

II. 0.2699 g Substanz gaben bei  $18^{\circ}$  und 749 mm Barometerstand  $9.35 \text{ cm}^3$  Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{15}O_3N$
C .....	76.20	—	76.59
H .....	4.63	—	4.56
N .....	—	4.38	4.26

Die Methylimidbestimmung nach Herzig und Meyer läßt sich nicht quantitativ durchführen; auch nach wiederholtem Zurückgießen der Jodwasserstoffsäure in das Zersetzungsgefäß wird Alkyl vom Stickstoff nicht vollständig abgespalten.

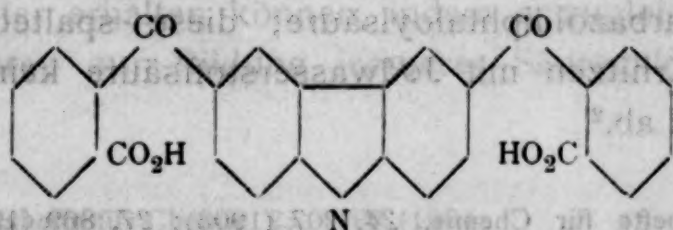
0.2101 g Substanz gaben 0.0940 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{20}H_{12}O_3N(CH_3)$
(N)CH <sub>3</sub> .....	2.85	—	4.50

Wie schon Herzig und Meyer<sup>1</sup> bemerken, ist bei stickstoffalkylierten Verbindungen, die keiner Salzbildung fähig sind, eine quantitative Abspaltung von Alkyl nicht zu erwarten. In solchen Fällen hat die Reaktion lediglich einen qualitativen Wert.

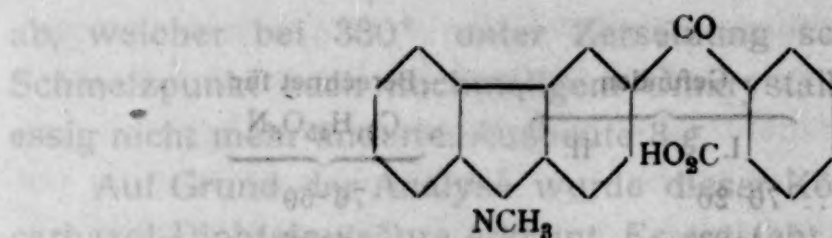
Struktur der Säure. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die in Carbazol eintretenden Substituenten in erster Reihe die Parastellung zum Stickstoff aufsuchen; Scholl und Neovius geben aus diesem Grunde der Carbazoldiphtaloylsäure folgende Strukturformel:



Analog würde meine Säure als Methylcarbazol-3-phthaloylsäure aufzufassen sein.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 15, 625 (1894).





In seinen Untersuchungen »Über das Verhalten von Alkyl am Stickstoff gegen siedende Jodwasserstoffsäure« hat Goldschmidt<sup>1</sup> zeigen können, daß negative Substituenten auf die Haftenergie von Alkyl am Stickstoff einen lockernden Einfluß ausüben. Dieser Einfluß ist in *p*-Stellung der größte, in *m*-Stellung der geringste. Da nach den Beobachtungen Goldschmidt's Methylcarbazol beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Halogenalkyl abzuspalten vermag — nach 8 Stunden nahezu die Hälfte des theoretischen Wertes —, so war zu erwarten, daß Methylcarbazolphtaloylsäure noch beträchtlichere Mengen von Halogenalkyl bei gleicher Behandlung abspalten würde. Dies war jedoch, wie der Versuch lehrte, keineswegs der Fall.

0.3120 g Substanz gaben in 8 Stunden 0.0417 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_3N(OH_3)$
N(CH <sub>3</sub> ) . . . . .	0.856	4.50

Das ist 19.0% des gesamten Methyls.<sup>2</sup>

Die Haftenergie von Alkyl am Stickstoff wird hier demnach, entgegen den bisherigen Erfahrungen, durch den Eintritt der Phtaloylgruppe erhöht, noch auffallender ist die Erscheinung bei Methylcarbazoldiphtaloylsäure; diese spaltet bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure keine Spur von Halogenalkyl ab.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 707 (1903); 27, 869 (1906); 28, 1063 (1907).

<sup>2</sup> Es ist in Betracht zu ziehen, daß die Jodwasserstoffsäure die Ringschließung zu einem Anthrachinon und weiter die Reduktion zu einem Anthracenderivat bewirken dürfte, jedenfalls aber die Substanz verändert (Ullmann, A. 291, 17), so daß die Abspaltungsgeschwindigkeit, die hier festgestellt wurde, nicht jene der Phtaloylsäure ist.



Da nach den Beobachtungen Goldschmiedt's negative Substituenten in *m*-Stellung den geringsten lockernden Einfluß auf die Alkylgruppe ausüben, liegt die Vermutung nahe, daß die Phtaloylierung von Carbazol in *m*-Stellung zu der Stickstoffbindung des Carbazolkernes stattfindet. Ein sicherer Schluß läßt sich jedoch aus dieser vereinzelter Beobachtung nicht ziehen.

• Diese Auffassung wäre in Übereinstimmung mit der von Goldschmiedt und Lipschitz<sup>1</sup> für Fluorenoylbenzoesäure bewiesenen Struktur, wonach die Phtaloylierung von Fluoren in *p*-Stellung zur Diphenylbindung stattfindet.

#### Methylcarbazol-Phtaloylsäuremethylester.

In einer Reihe von Untersuchungen hat Goldschmiedt<sup>2</sup> und seine Schüler, sowie Hans Meyer<sup>3</sup> zeigen können, daß Orthoketonsäuren befähigt sind, isomere Ester zu bilden, analog den Orthoaldehydsäuren, die Wegscheider<sup>4</sup> untersucht hat.

Goldschmiedt und Lipschitz haben bei der Fluorenoylbenzoesäure, Fluorenonylbenzoesäure, Naphtoylbenzoesäure und Stümmer bei Biphenylenoxyd-Keto-*o*-Benzoesäure isomere Ester erhalten können, indem sie einerseits das Silbersalz der Säuren mit Halogenalkyl, andererseits die Säurechloride — dargestellt mit Hilfe von Phosphortrichlorid — mit Alkohol behandelten.

Hans Meyer hat in einigen Fällen, so bei Benzoyl- und Toluybenzoesäure mit Hilfe von Thionylchlorid strukturisomere Ester erhalten können, indem er zugleich zeigte, daß *o*-Ketonsäuren zur Bildung isomerer Säurechloride befähigt sind.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 1167 (1904).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 36, 4034 (1903); Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904) und 28, 411 (1907).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 787 (1901); 25, 475 (1904) und 25, 1177 (1904).

<sup>4</sup> Ebenda, 13, 252, 702 (1892); 14, 311 (1893); 17, 111 (1896); 23, 369 (1902); 24, 790 (1903).

Mir gelang es nicht, aus Methylcarbazol-Phtaloylsäure isomere Ester zu erhalten. Silbersalz und Säurechlorid, dargestellt mit Phosphortrichlorid gaben denselben Ester.

Mit Thionylchlorid behandelt, gab die Säure einen Körper, der auf Zusatz von Alkohol völlig unverändert blieb und auch bei anhaltendem Kochen nicht in Lösung ging.<sup>1</sup> Auf diesem Wege konnte daher ein Ester nicht gewonnen werden.

Darstellung aus dem Silbersalz. 2 g Säure wurden in Ammoniak gelöst und nach Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks das Silbersalz durch Silbernitrat in Form eines weißen amorphen Niederschlages erhalten.

0.2190 g Substanz hinterließen beim Glühen 0.0551 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}ONCOOAg$
Ag .....	25.16	25.00

Das Silbersalz wurde nach dem Trocknen bei 100° mit überschüssigem Jodmethyl 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das Jodmethyl, welches den Ester gelöst enthielt, vom abgeschiedenen Jodsilber abfiltriert, mit einem Überschuß von Methylalkohol versetzt und in offener Schale stehen gelassen, wobei sich der Ester nach einiger Zeit in Form von monoklinen Prismen ausschied. Der Ester zeigte nach dem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 146°.

0.2600 g Substanz gaben 0.1668 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}ONCOOCH_3$
$CH_3O$ .....	8.5	9.03

#### Darstellung aus dem Chlorid.

Die Säure wurde mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad behandelt, wobei nach kurzer Zeit vollständige Lösung

<sup>1</sup> Es liegt die Vermutung nahe, daß durch die Einwirkung von Thionylchlorid eine Kondensation der Phtaloylsäure zu einem Anthrachinonderivat bewirkt wurde.



eintrat. Das überschüssige Phosphortrichlorid wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, eine grün gefärbte, glasige Masse mit Methylalkohol erwärmt. Aus der alkoholischen, mit Tierkohle entfärbten Lösung fiel der Ester in Prismen aus. Er zeigte nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt,  $146^{\circ}$ . Die Krystallform, der Schmelzpunkt sowie der Mischschmelzpunkt wiesen unzweideutig darauf hin, daß der aus dem Chlorid dargestellte Ester identisch ist mit dem aus dem Silbersalz gewonnenen.

In seinen Untersuchungen über die »Konstitutionsbestimmung der Orthoketonsäurederivate« kommt Hans Meyer<sup>1</sup> zu dem Schluß, daß die mittels Diazomethan oder aus dem Silbersalz erhaltenen Ester die normalen sind, den aus den Säurechloriden dargestellten Estern aber vorwiegend die Struktur von Pseudoestern zukommt.

Hiernach ist der von mir dargestellte Methylcarbazol-Phthaloylsäuremethylester als normaler Ester anzusehen.

Der  $\psi$ -Ester konnte nicht erhalten werden.

#### Methylcarbazol-Diphtaloylsäure.

Diese Säure ist in den gebräuchlichen organischen Solventien unlöslich, nur Eisessig vermag bei langem Kochen dieselbe in Lösung zu bringen, woraus sie in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt  $330^{\circ}$  krystallisiert. Zur Analyse wurde sie mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Die Säure zeigt wie die Monophthaloylsäure mit konzentrierter Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, die jedoch mit konzentrierter Salpetersäure gelb wird.

0.1761 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation  $7.3 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normaler Lauge.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$
Molekulargewicht .....	482	477

I. 0.3258 g Substanz gaben 0.8658 g Kohlendioxyd und 0.1177 g Wasser.

II. 0.3765 g Substanz gaben bei  $20^{\circ}$  und 741 mm Barometerstand  $10 \text{ cm}^3$  Stickstoff.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 28, 1236 (1907).



In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{29}H_{19}O_6N$
C .....	72.50	—	72.95
H .....	3.99	—	3.98
N .....	—	3.10	2.94

**Methylimidbestimmung.**

0.2600 g Substanz gaben 0.0828 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
(N) $CH_3$ .....	2.04	3.14

Aus den bei Methylcarbazol-Phthaloylsäure erörterten Gründen kommt der Methylimidbestimmung auch hier nur qualitative Bedeutung zu.

Die Säure spaltet selbst bei achtstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nicht die geringste Spur Halogenalkyl ab.

**Methylcarbazol-Diphtaloylsäuredimethylester.**

2 g Methylcarbazol-Diphtaloylsäure wurden in Ammoniak gelöst und mit der äquivalenten Menge Silbernitrat das Silbersalz dargestellt.

0.3500 g Substanz hinterließen beim Glühen 0.1085 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{27}H_{17}O_2N(COOAg)_2$
Ag .....	31.00	31.25

Das bei 100° getrocknete Silbersalz wurde mit Jodmethyl 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen, die Lösung vom Jodsilber abfiltriert und nach Zusatz von Methylalkohol einer langsamen Verdunstung ausgesetzt. Es schieden sich hierbei verhältnismäßig geringe Mengen Neutralester ab. Wird das Silbersalz mit Jodmethyl mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, erhält man eine nahezu theoretische Ausbeute an

Neutralester. Er krystallisiert aus Alkohol in großen, weißen Prismen vom Schmelzpunkt 196°.

0.2281 g Substanz gaben 0.2086 g AgJ.

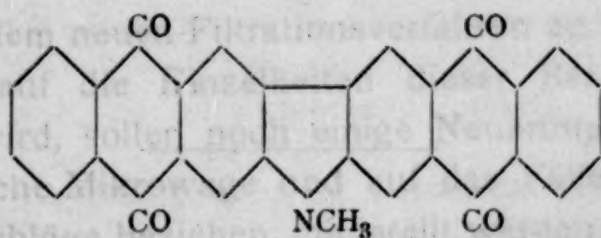
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{17}O_2(COOCH_3)_2$
$CH_3O$ .....	12.10	12.28

### Diphtaloyl-Methylcarbazol.

Scholl und Neovius<sup>1</sup> haben gezeigt, daß sich Carbazol-diphtaloylsäure durch konzentrierte Schwefelsäure beim Erhitzen auf 90° zu Diphtaloylcarbazol kondensieren läßt.

In gleicher Weise läßt sich auch Methylcarbazol-Diphtaloylsäure leicht in Diphtaloylmethylcarbazol überführen. Von den beiden für Diphtaloylcarbazol möglichen Strukturformeln geben Scholl und Neovius der linearen den Vorzug, indem sie von der Erwägung ausgehen, daß für den Eintritt von Substituenten in den Carbazolkern die *p*-Stellung zur Diphenylbindung sowie die *p*-Stellung zum Stickstoff die begünstigten sind. Analog ist mein Kondensationsprodukt als 2,3,6,7-Diphtaloylmethylcarbazol aufzufassen.



2 g Methylcarbazol-Diphtaloylsäure wurden mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden auf 105° erhitzt, die Schwefelsäure vorsichtig in kaltes Wasser gegossen und das sich abscheidende graugrüne Kondensationsprodukt mit Ammoniak längere Zeit gekocht.

Der Körper ist in den meisten Solventien unlöslich, aus Chinolin wurde er in rötlichgelb gefärbten Tafelchen erhalten,

<sup>1</sup> L. c.



die beim Erhitzen auf eine Temperatur von  $400^{\circ}$  nicht zum Schmelzen gebracht werden konnten.

Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt blauviolette Lösung, die auf Zusatz von Salpetersäure orange gefärbt erscheint.

0.2471 g Substanz gaben 0.7134 g Kohlendioxyd und 0.0780 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{15}O_4N$
C .....	78.73	78.91
H .....	3.47	3.40

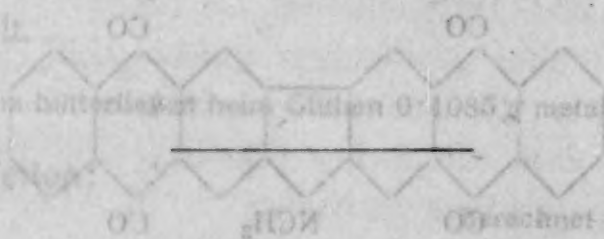
#### Methylimidbestimmung.

0.2584 g Substanz gaben 0.0603 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
(N) $CH_3$ .....	1.5	3.4

Es sei mir noch gestattet, Herrn Prof. Goldschmidt für die Zuweisung der Untersuchung und Herrn Prof. Kirpal für die gütige Unterstützung und Förderung bei der Durchführung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.





## Weitere Versuche über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen

von  
**Julius Donau.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

### I. Allgemeiner Teil.

Unlängst<sup>1</sup> habe ich ein Filterschälchen beschrieben, welches das Filtrieren und Bestimmen kleiner Niederschlagsmengen mit genügender Genauigkeit erlaubte. Es ist nun eine systematische Untersuchung einzelner Bestimmungsmethoden der häufiger vorkommenden Elemente angestellt worden, um ihre Anwendbarkeit bei dem neuen Filtrationsverfahren zu prüfen.

Bevor auf die Einzelheiten dieser Bestimmungen eingegangen wird, sollen noch einige Neuerungen, die sich auf die Nernst'sche Mikrowage und auf das Füllen und Filtrieren der Niederschläge beziehen, mitgeteilt werden.

Was die Wage betrifft, so wurde an Stelle des Gehänges an der Zeigerseite am Ende des Horizontalbalkens ein Glaskügelchen, zirka 0.2 g schwer, als Gegengewicht angeschmolzen, so daß Zeiger und Balken nunmehr aus einem Stück bestehen.

An Stelle des Gehänges rechts, wo das Filterschälchen gewogen wurde, kam ein einziger, sehr feiner Wollastondraht, der oben an einem, das rechte Balkenende bildenden Silber-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 32, 31 (1911).

draht angeschmolzen wurde und unten eine Schleife trug, die zur Aufnahme eines Aufhängehäkchens dient<sup>1</sup> (Fig. 1 schematisch).

Um das Wägen hygroskopischer Substanzen zu ermöglichen, wurde das Gehäuse mittels eines Paraffin-Wachsgemisches abgedichtet. Das Wägeschälchen wird mittels eines flachen Löffelchens durch ein kreisförmiges Loch eingebracht, welches 3 cm im Durchmesser hat, sich in der Höhe des Aufhängehakens an der seitlichen Glaswand befindet und durch Vorschieben einer darauf geschliffenen, mit Vaseline angefetteten Glasscheibe geöffnet und geschlossen werden kann. Als Trockenmittel wird gebrannter Kalk verwendet. Wie die nachstehenden Zahlen zeigen, kann in einem solchen Wagegehäuse Calciumoxyd ohne weiteres offen gewogen werden.

68·64 Teilstriche  $\text{CaCO}_3$  gaben nach längerem Glühen 38·55 Teilstriche  $\text{CaO}$  (statt 38·48).

60·42 Teilstriche  $\text{CaCO}_3$  gaben nach längerem Glühen 33·75 Teilstriche  $\text{CaO}$  (statt 33·85).

38·55 Teilstriche  $\text{CaO}$  wogen nach einstündigem Verweilen in der Wage 38·60 Teilstriche.

38·55 Teilstriche  $\text{CaO}$  wogen nach dreistündigem Verweilen in der Wage 38·60 Teilstriche.

38·55 Teilstriche  $\text{CaO}$  wogen nach zwölfstündigem Verweilen in der Wage 38·65 Teilstriche.

33·75 Teilstr.  $\text{CaO}$  wogen nach  $\frac{1}{2}$  Minute in gewöhnlicher Luft 33·95 Teilstr.

33·75        „        „        10 Minuten        „        34·05        „

33·75        „        „        2 Stunden        „        35·25        „

Die l. c. beschriebenen Filterschälchen wurden beibehalten, nur wurde der Asbest ein- für allemal durch Platinschwamm ersetzt. Der letztere hat den Vorteil, daß er viel besser filtrieren läßt, sehr bald konstantes Gewicht annimmt, leichter gereinigt werden kann und auch eine Weiterbehandlung der Niederschläge leichter möglich macht. Die fertigen Platinschwammfilterschälchen ändern ihr Gewicht selbst nach oftmaligem Gebrauche kaum, was bei den Asbestfiltern nicht immer

<sup>1</sup> Vgl. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, p. 54. Wiesbaden 1911. Verlag Bergmann.



der Fall war. Eine nachteilige Wirkung des Platinschwammes, etwa durch Katalyse oder Zerstäubung, konnte bisher nicht beobachtet werden.

Die Herstellung ist ähnlich wie bei den Asbestfiltern. Die Schälchen bestehen wie jene aus zwei Teilen, deren Zwischenraum mit Platinschwamm erfüllt ist. Man schlägt sich zunächst aus einer Platinfolie von zirka 0.0035 mm Dicke mittels eines Locheisens Scheibchen von 12 oder 10 mm Durchmesser. Die letzteren sind für Schälchen bestimmt, die ein Deckelchen erhalten. An die Scheibchen werden 1 bis 1½ cm lange Platin-drähte von 0.1 mm Dicke angeschweißt, die Scheibchen in der

gestaucht und der Boden mit dem Glasstab nochmals festgestampft und geglättet. Nach Einschieben des Aspirators durch den Filtertrichter (s. Fig. 1) wird gewaschen, wobei ein gutes Filter das Filtrat durch wenig oder gar keine Luftbläschen unterbrochen durch die Kapillare abfließen soll. Ist dies nicht der Fall, so muß der Filterboden noch fester gestampft werden; oft gelingt es, durch eine kleine Verschiebung des Schälchens in die richtige Lage zu bringen. Nach dem Waschen saugt man noch kurz saubere ab, glüht das Schälchen eine halbe Minute lang am Platinblech und bringt es heiß in den Exsikkator, worin es sich in weniger als einer Minute abkühlt. Nun wird es auf die Waage gehängt und der Stand des Zeigers genau

Fig. 1.

h. c. angegebenen Weise gelocht und durch Eindrücken mittels eines Pistills mit einer unten eben polierten Fläche von 6 mm Durchmesser in einen weichen Gummistopfen zu einem Schälchen geformt. Zwei weitere Platinscheibchen von 8 mm Durchmesser werden mit dem gleichen Pistill zu flachen Schälchen eingedrückt. Das eine der beiden Schälchen wird siebartig gelocht und hat die Bestimmung, den zweiten Boden zu bilden, das andere kann als Deckel der Filterschälchen gebraucht werden.

Das Schälchen mit dem angeschweißten Platindraht wird mit einer Schichte Platinsalmiak beschickt und am Platinblech gegläht, darnach auf die Filtrierkapillare gebracht und mittels der Pumpe festgesaugt. Der Platinschwamm wird mit einem unten ebenen Glasstäbchen festgestampft, neuerdings Platinsalmiak daraufgeschichtet und gegläht; dies wird solange



wiederholt, bis das Schälchen und ein oder, falls ein Deckel nötig ist, beide flachen Schälchen zusammen auf die Wage gebracht, den Zeiger derselben in der Nähe des Anfangspunktes der Skala spielen lassen. Ist das Schälchen austariert, dann wird das flache Siebschälchen eingesetzt und mit dem oben angeführten Pistill in den Gummistopfen fest hineingedrückt. Das Filterschälchen erhält so einen zweiten Boden, welcher den Platinschwamm schützt und das leichte mechanische Entfernen der Hauptmasse des Niederschlages ermöglicht. Man beginnt nun mit dem Waschen: Das Schälchen wird möglichst in die Mitte der Filtrierkapillare gebracht, mittels der Pumpe festgesaugt und der Boden mit dem Glasstabe nochmals festgestampft und geglättet. Nach Einschalten des Aspirators durch den Dreiweghahn (l. c.) wird gewaschen, wobei bei einem guten Filter das Filtrat durch wenig oder gar keine Luftbläschen unterbrochen durch die Kapillare abfließen soll. Ist dies nicht der Fall, so muß der Filterboden noch fester gestampft werden; oft gelingt es, durch eine kleine Verschiebung das Schälchen in die richtige Lage zu bringen. Nach dem Waschen saugt man noch kurz scharf ab, glüht das Schälchen eine halbe Minute lang am Platinblech und bringt es heiß in den Exsikkator, worin es sich in weniger als einer halben Minute abkühlt. Nun wird es auf die Wage gehängt und der Stand des Zeigers genau notiert. Das Waschen wird wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen übereinstimmen, was gewöhnlich schon bei der dritten Wägung der Fall ist. Die Filter sind bei vorsichtiger Behandlung beliebig oft brauchbar, indem die darauf befindlichen Niederschläge fast ausnahmslos leicht vollständig entfernt werden können. Dabei wird die Hauptmasse zunächst mechanisch, der Rest mittels eines geeigneten Lösungsmittels weggebracht.

Der Platinwert eines fertigen Filterschälchens samt Deckel beträgt bei einem Gewicht von 40 bis 50 mg und einem Platinpreis (Folie) von 7 Mark pro Gramm ungefähr 30 Pfennige.

Aus Platinfolienscheibchen können durch Eindrücken in den Gummistopfen Wägeschälchen, Schälchen zum Abdampfen oder Aufschließen, Tiegelchen u. dgl. gewonnen werden, die nur wenige Zentigramme wiegen und daher sehr billig kommen.

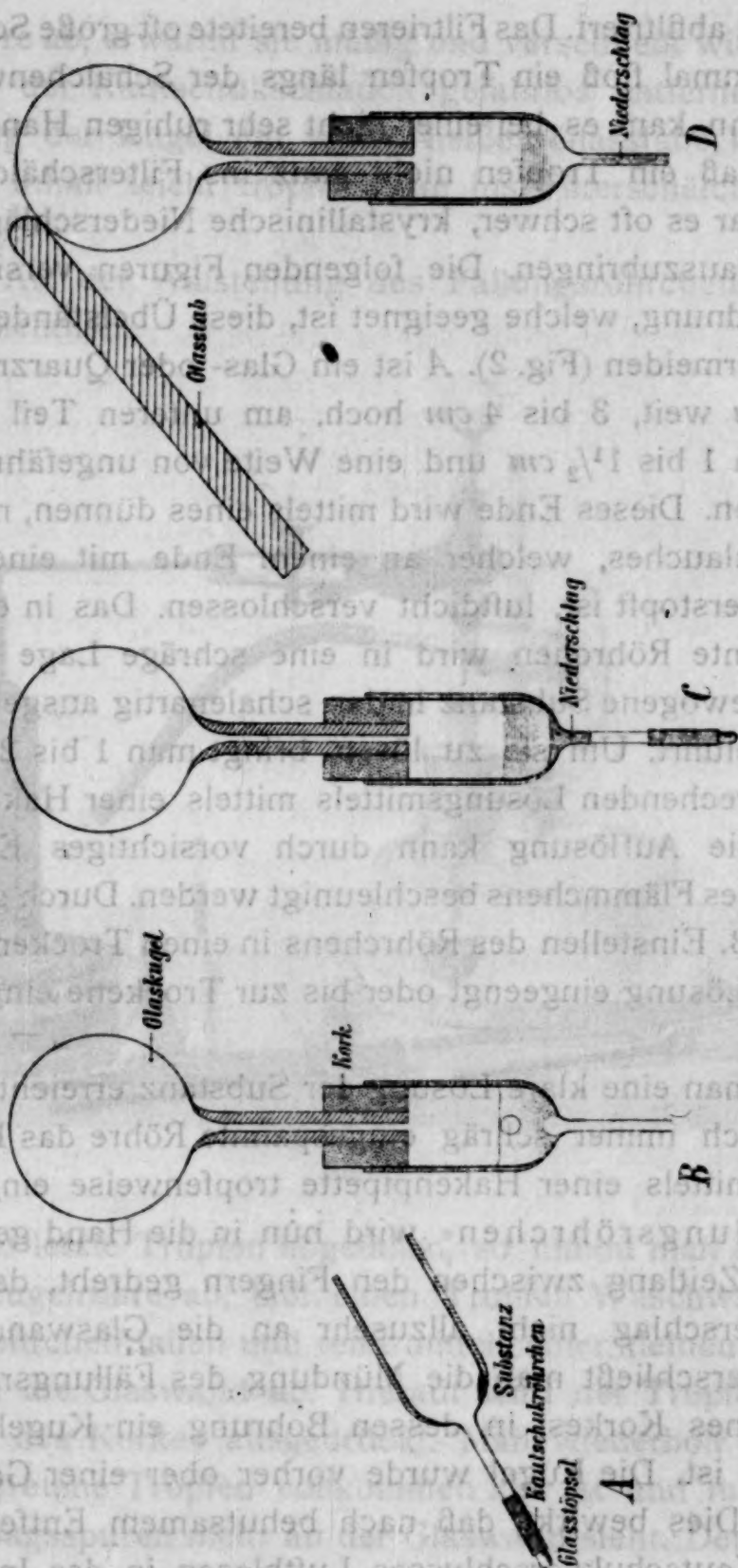


Fig. 2.

### Fällen und Filtrieren.

Anfangs wurde die zu untersuchende Substanz in ein kleines, mit Ausguß versehenes Schälchen gebracht, gelöst,



gefällt und abfiltriert. Das Filtrieren bereitete oft große Schwierigkeiten. Einmal floß ein Tropfen längs der Schälchenwandung herab, dann kam es bei einer nicht sehr ruhigen Handhaltung oft vor, daß ein Tropfen nicht ganz ins Filterschälchen fiel, endlich war es oft schwer, krystallinische Niederschläge quantitativ herauszubringen. Die folgenden Figuren versinnlichen eine Anordnung, welche geeignet ist, diese Übelstände größtenteils zu vermeiden (Fig. 2). *A* ist ein Glas- oder Quarzröhrchen, zirka 1 cm weit, 3 bis 4 cm hoch, am unteren Teil auf eine Länge von 1 bis 1½ cm und eine Weite von ungefähr 0.1 cm ausgezogen. Dieses Ende wird mittels eines dünnen, nahtlosen Gummischlauches, welcher an einem Ende mit einem Glaspfropfen verstopft ist, luftdicht verschlossen. Das in ein Stativ eingespannte Röhrchen wird in eine schräge Lage gebracht und die gewogene Substanz in den schalenartig ausgebauchten Teil eingeführt. Um sie zu lösen, bringt man 1 bis 2 Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels mittels einer Hakenpipette hinein. Die Auflösung kann durch vorsichtiges Erwärmen mittels eines Flämmchens beschleunigt werden. Durch geeignete Mittel, z. B. Einstellen des Röhrchens in einen Trockenschrank, kann die Lösung eingeeengt oder bis zur Trockene eingedampft werden.

Hat man eine klare Lösung der Substanz erreicht, so wird in die noch immer schräg eingespannte Röhre das Fällungsreagens mittels einer Hakenpipette tropfenweise eingebracht. Das »Fällungsröhrchen« wird nun in die Hand genommen und eine Zeitlang zwischen den Fingern gedreht, damit sich der Niederschlag nicht allzusehr an die Glaswand anlegt. Hierauf verschließt man die Mündung des Fällungsröhrchens mittels eines Korkes, in dessen Bohrung ein Kugelröhrchen eingesetzt ist. Die Kugel wurde vorher ober einer Gasflamme erwärmt. Dies bewirkt, daß nach behutsamem Entfernen des unteren Kautschukverschlusses Luftblasen in das Innere des Fällungsröhrchens dringen, wodurch die Flüssigkeit gut durchgemischt wird (*B*). Man verschließt nun wieder unten und läßt den Niederschlag sich absetzen (*C*). Will man filtrieren, so entfernt man zunächst das Kautschukröhrchen langsam. Zeigt sich dabei ein Überdruck im Innern, so nimmt man vorher die



Kugelhöhre ab, erwärmt sie mäßig und verschließt wieder. Jetzt läßt sich der Kautschukschlauch gefahrlos entfernen. Durch Berührung der Kugel mit einem heißen Glasstabe kann man nun den Inhalt leicht tropfenweise ins Filterschälchen fallen lassen (D).

Die Art der Aufstellung des Fällungsröhrchens ist aus Fig. 3 ersichtlich.

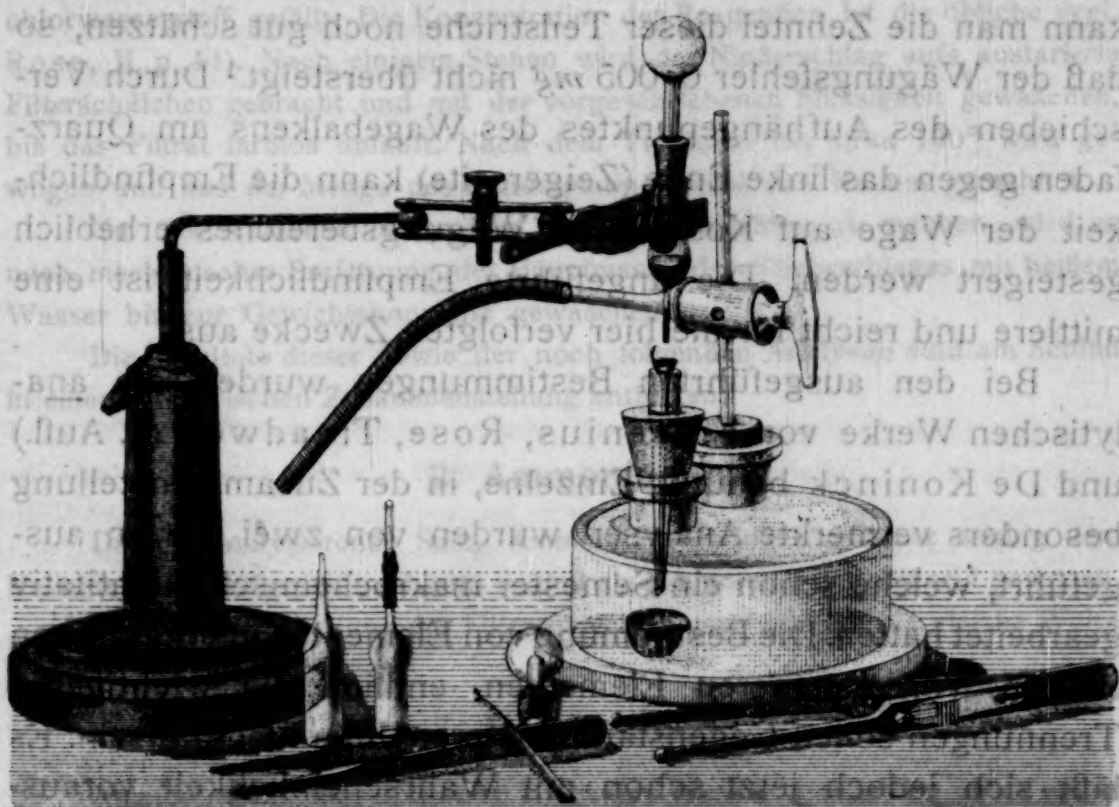


Fig. 3.

Ist der letzte Tropfen abgefallen, so nimmt man den Kork mit der Kugelhöhre ab, läßt einen Tropfen Waschwasser ins Fällungsröhrchen fallen und reibt mittels einer kleinen Taubenfederfahne die Glaswand ab. Hierauf wird der Tropfen durch Einsetzen des Korkes ausgedrückt. Man wiederholt dies, bis der ausgetretene Tropfen vollkommen klar ist und man keine Niederschlagsspuren mehr an der Glaswand sieht. Den Niederschlag kann man selbstverständlich auch mittels des Filtrats ausspülen. Zuletzt muß jedoch immer mit 5 bis 10 Tropfen der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit gewaschen werden. Das Waschen ist zu beenden, wenn ein abgelaufener Tropfen, auf einem austarierten Platinfolieschälchen verdunsten gelassen, keine merkliche Gewichtszunahme des letzteren hervorbringt.

Bei den nun zu beschreibenden Bestimmungen der wichtigsten Elemente wurden die Fällungen teils nach der alten Methode, teils im Fällungsröhrchen vorgenommen. Die Skala der Nernst'schen Mikrowage hat 100 Teilstriche, von denen einer einem Gewichte von  $0.0512 \text{ mg}$  entspricht. Mittels eines an einem Kugelgelenk befestigten, um eine in der Verlängerung des Quarzfadens liegende Achse drehbaren kleinen Fernrohres kann man die Zehntel dieser Teilstriche noch gut schätzen, so daß der Wägungsfehler  $0.005 \text{ mg}$  nicht übersteigt.<sup>1</sup> Durch Verschieben des Aufhängepunktes des Wagebalkens am Quarzfaden gegen das linke Ende (Zeigerseite) kann die Empfindlichkeit der Wage auf Kosten des Wägungsbereiches erheblich gesteigert werden. Die angeführte Empfindlichkeit ist eine mittlere und reicht für die hier verfolgten Zwecke aus.

Bei den ausgeführten Bestimmungen wurden die analytischen Werke von Fresenius, Rose, Treadwell (5. Aufl.) und De Koninck benützt. Einzelne, in der Zusammenstellung besonders vermerkte Analysen wurden von zwei Hörern ausgeführt, welche schon ein Semester makrochemisch quantitativ gearbeitet hatten. Die Bestimmung von Elementen in organischen Stoffen, von selteneren Elementen, endlich die wichtigeren Trennungen sollen Gegenstand späterer Untersuchung sein. Es läßt sich jedoch jetzt schon mit Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß sich die hier beschriebene Art des Fällens und Filtrierens auch in den genannten Fällen bewähren wird.

Bezüglich der Zahlenangaben in den Kolonnen »Ausgangssubstanz« und »Wägungsform« ist noch zu bemerken, daß die Hundertstel-Teilstriche nicht etwa abgeschätzt werden konnten, sondern sich bei der Benützung der Korrektionskurve ergaben; da nämlich die Zeigerausschläge der Mikrowage den aufgelegten Belastungen nicht ganz proportional sind, mußte eine solche angelegt werden. Bei ihrer Verwendung wurden, um nicht weitere Korrektionsfehler hineinzubringen, nicht nur die Zehntel, sondern auch die Hundertstel verwertet.

<sup>1</sup> Vgl. Emich, l. c.; daselbst auch Abbildung.



## II. Experimenteller Teil.

### 1. Kalium.

Reines Chlorkalium wird in einem Tropfen mit Salzsäure schwach angesäuerten Wassers gelöst und mit etwas reinem Kochsalz vermengt. Zu der klaren Auflösung werden einige Tropfen wasserfreien Alkohols und Äthers hinzugefügt und das Kalium mit einer konzentrierten Lösung von Platinchloridchlorwasserstoff gefällt. Die Konzentration der Reagentien ist die übliche (vgl. Rose, II, p. 11). Nach einigem Stehen wird der Niederschlag aufs austarierte Filterschälchen gebracht und mit der vorgeschriebenen Flüssigkeit gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Nach dem Trocknen bei zirka  $130^{\circ}$  wird gewogen und aus der Menge des Kaliumplatinchlorids das Kalium gerechnet.

Um das Schälchen für weitere Versuche brauchbar zu machen, wird es nach mechanischer Entfernung der Hauptmasse des Niederschlages mit heißem Wasser bis zur Gewichtskonstanz gewaschen.

Die Resultate dieser sowie der noch folgenden Analysen sind am Schluß in einer tabellarischen Zusammenstellung enthalten.

### 2. Ammonium.

Das zu analysierende Salz, Ammoniumchlorid, wird ganz analog dem Kaliumchlorid behandelt und zum Schluß als Ammoniumplatinchlorid gewogen.

Die Wiederherstellung der Filterschälchen geschieht auf die gleiche Weise wie beim Kalium.

### 3. Magnesium.

Ammonmagnesiumsulfat mit 6 Molekülen Wasser wird in den unten etwas ausgebauchten Teil des schräg eingespannten Fällungsröhrchens eingewogen<sup>1</sup> und in 1 bis 2 Tropfen Wasser, das mit ganz wenig Salzsäure und Phenolphthalein versetzt wurde, aufgelöst. Zur Erleichterung der Auflösung kann mit dem Flämmchen eines »Sparbrenners« vorsichtig erwärmt werden. Nach Zusatz von zirka 6 Tropfen einer fünfprozentigen Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wird das Röhrchen senkrecht gestellt und die Flüssigkeit behutsam erwärmt. In die warme Lösung läßt man tropfenweise Ammoniak bis zur bleibenden Rotfärbung einfallen, fügt dann noch einen Überschuß von 2 bis 3 Tropfen Ammoniak hinzu und filtriert nach etwa halbstündigem Stehen. Das Glühen des Niederschlages geschieht am besten in einem kleinen Heraeus'schen Muffelofen oder wohl auch am Platinblech mittels eines rauschenden Brenners. Ist der Niederschlag nach dem Glühen nicht weiß, so wird das Schälchen eine Weile in eine Salpetersäureatmosphäre eingehängt und neuerlich geglüht.

<sup>1</sup> Das Einwägen geschieht aus einem ganz kleinen Platinschälchen (2 bis 3 mm im Durchmesser) mit angeschweißtem 3 bis 4 cm langen Platindraht von 0.1 mm Dicke. Zum Anfassen bedient man sich einer Schuberpinzette, die am Ende etwas verbreitert ist.



Das Filtrierschälchen befreit man durch längeres Waschen mit warmer, konzentrierter Salpetersäure von den mechanisch nicht entfernbaren Resten des Niederschlages.

#### 4. Barium.

Das gelöste eingewogene Bariumsalz, wasserfreies Chlorid, wird heiß mit 2 bis 5 Tropfen zehnfach verdünnter heißer Schwefelsäure gefällt, das Schälchen vorsichtig zwischen den Fingern gedreht und der Inhalt ab und zu auf 60° bis 70° erhitzt. Nach etwa sechsständigem Stehen wird abfiltriert. Zur Entfernung der letzten Anteile des Niederschlages kann vorteilhaft das Filtrat benutzt werden. Zuletzt wird noch mit 5 bis 6 Tropfen heißen Wassers gewaschen, der Niederschlag allmählich bis zur beginnenden Rotglut erhitzt und das Bariumsulfat gewogen.

Zur Reinigung wird das Filterschälchen mit dem noch anhaftenden Niederschlag in konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und dann mit warmer konzentrierter Schwefelsäure auf der Filtrierkapillare gewaschen.

#### 5. Strontium.

Die Salze, Carbonat oder Nitrat, werden gelöst und nach Versetzen mit etwas Ammoniak mittels Ammoncarbonat gefällt. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird durch einen weiteren Tropfen des Fällungsmittels die Vollständigkeit der Fällung kontrolliert. Da der Niederschlag sehr fein ist, muß mit besonderer Sorgfalt filtriert werden. Am besten ist es vielleicht, zuerst einige Tropfen Wasser auf das Schälchen zu bringen, bis sich die Kapillare damit gefüllt hat, sodann den Aspirator auszuschalten und ohne weiteren Druck als den der Wassersäule in der Kapillare das Strontiumcarbonat zu filtrieren. Sollte Niederschlag an den Wänden haften, so wird er bei schräggestelltem Schälchen in einem kleinen Tropfen Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und wieder mit kohlensaurem Ammon gefällt. Zum Schlusse wird mit einigen Tropfen ammoniakhaltigem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird hierauf am Platinblech bis zur beginnenden Rotglut und nur kurze Zeit bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Das Filterschälchen kann selbstverständlich durch Waschen mit verdünnten Säuren wieder gebrauchsfertig gemacht werden.

#### 6. Calcium.

Dieses wird aus ammoniakalischer Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt und nach zwölfständigem Stehen filtriert. Eventuell am Glas haftender Niederschlag wird in wenig Salzsäure gelöst und mittels Ammoniak wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird bei 100° getrocknet und als Oxalat gewogen, oder durch Erhitzen bis zur beginnenden Rotglut ins Carbonat übergeführt und als solches gewogen. Gestattet die Wage das Wägen von Calciumoxyd (siehe oben), so ist es am sichersten, den Niederschlag durch längeres starkes Glühen am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz ins Oxyd zu verwandeln und dieses zu wägen.

### 7. Aluminium.

Ein Alaunkryställchen wird in Wasser gelöst und nach Zusatz eines Tropfens einer mäßig verdünnten Salmiaklösung mit dreifach verdünntem Ammoniak gefällt. Durch vorsichtiges Erwärmen wird der Überschuß an Ammoniak soweit vertrieben, daß ein in das Röhrchen gesenktes Streifchen Lakmuspapier nicht mehr blau wird. Nach mehrstündigem Stehen wird vorsichtig filtriert, vorschriftsmäßig gewaschen, dann gut getrocknet und endlich bei aufgelegtem Deckelchen bis zur Gewichtskonstanz heftig geglüht.

Das Filterschälchen wird durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium und nachträglichem gründlichen Waschen mit heißem Wasser gereinigt.

### 8. Chrom.

a) Reines Kaliumbichromat wird in wenig Wasser gelöst und mittels Bariumacetat gefällt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit verdünntem Alkohol wird das offene Schälchen, nachdem es vorher im Trockenschrank gut getrocknet wurde, am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz schwach geglüht und das Bariumchromat gewogen.

b) Das gleiche Salz kann durch Hinzufügen von Alkohol und Salzsäure zu einem Chromoxydsalz reduziert werden. Letzteres wird mittels Schwefelammon gefällt, filtriert, bei bedecktem Schälchen am Platinblech geglüht und als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gewogen.

Die Filterschälchen können in beiden Fällen durch Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter und gutem Auswaschen von den Niederschlägen befreit werden. Allerdings leidet bei dieser Art Reinigung das Schälchen etwas unter dem Einflusse des schmelzenden Salpeters.

### 9. Zink.

Die schwefelsaure Lösung eines Körnchens metallischen Zinks wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder neutralisiert oder schwach sauer gemacht, nach vorherigem Zusatz von einem Tropfen einer verdünnten reinen Sublimatlösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt, nach längerem Stehenlassen filtriert und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen. Nach vorherigem Trocknen wird das Schälchen am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Um die Umwandlung ins Zinkoxyd zu beschleunigen, hängt man das Filterschälchen vor dem Erhitzen kurze Zeit in eine salpetersäurehaltige Atmosphäre.

### 10. Nickel.

Ein Körnchen reines Nickel wird in dem unteren Teil des schief eingestellten Fällungsröhrchens in zweifach verdünnter Salpetersäure gelöst, nach dem Verdünnen mit 1 bis 2 Tropfen Wasser mit einem Überschuß einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim ( $1\frac{1}{2}$ prozentig) versetzt und mit vierfach verdünntem Ammoniak neutralisiert (vgl. O. Brunck, Zeitschr. für angew. Chemie, 1907, p. 1844, oder Treadwell, 5. Aufl., p. 108). Der Niederschlag



wird sofort filtriert und nach kurzem Trocknen bei zirka  $120^{\circ}$  als Nickel-dimethylglyoxim gewogen. Von der oben genannten Ausgangssubstanz kann wegen des großen Molekulargewichtes der Wägungsform nur wenig, höchstens 1 mg eingewogen werden. Es wurde deshalb behufs genauerer Kontrolle des Verfahrens Dimethylglyoxim selbst in einem Tropfen warmer Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak wieder ausgefällt, filtriert und gewogen. Das Filtrat ist stets auf die Vollständigkeit der Nickelausfällung zu prüfen. Einzelnen Proben ist ein Kobaltsalz zugesetzt worden.

#### 11. Kobalt.

Kobaltammonsulfat wird in Wasser gelöst, eine unbekannte kleine Menge Nickelsalz und ein Tropfen verdünnter Salzsäure hinzugefügt. Die warme Lösung wird tropfenweise mit einer Lösung von Nitrosobetanaphtol in 50prozentiger Essigsäure gefällt, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Zuletzt wird ein Tropfen Oxalsäurelösung durchs Filter fließen gelassen und überdies noch etwas Oxalsäure ins Schälchen gebracht. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag zunächst schwach, zum Ende stark erhitzt. Die Umwandlung in das metallische Kobalt geschieht durch Erhitzen des Filterschälchens im Wasserstoffstrom.

Die Wiederherstellung der Filterschälchen gelingt durch Auflösen des Kobalts in warmer Salpetersäure und längerem Waschen mit Wasser.

#### 12. Mangan.

Mangansulfat, in Wasser gelöst, wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Schwefelammon gefällt. Auch hier empfiehlt es sich, wie beim Zink der Lösung vor dem Füllen etwas Sublimat zuzusetzen. Man filtriert so viel leichter und erleidet auch sonst weniger Verluste. Der Niederschlag wird mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen, durch Glühen am Platinblech in Manganoxyduloxyd übergeführt und als solches gewogen.

Das Filterschälchen wird mittels konzentrierter Salzsäure gereinigt.

#### 13. Eisen.

Einige Milligramme Blumendraht werden im schiefstehenden Röhrchen in 1 bis 2 Tropfen Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst und durch einen Überschuß von Ammoniak gefällt. Der mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wird nach dem Trocknen schwach geglüht und als Eisenoxyd gewogen.

Das Eisenoxyd kann durch konzentrierte Salzsäure vom Filter entfernt werden.

#### 14. Quecksilber.

Sublimat wird in Wasser gelöst, schwach angesäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Nach einigem Stehen wird filtriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem, zuletzt reinem Wasser gewaschen und zwischen  $110^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  getrocknet.



Die Bestimmungen *b* und *c* wurden von Herrn chem. K. Stieger, *d, e* von Herrn cand. chem. F. Kučera ausgeführt.

Die Schälchen werden durch einfaches Ausglühen am Platinblech wieder gebrauchsfertig gemacht.

### 15. Silber.

Ein Stückchen Silberdraht wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach dem Waschen mit salpetersäurehaltigem Wasser wird das Filterschälchen zur Oxydation des reduzierten Silbers kurze Zeit in eine Chloratmosphäre gebracht, hierauf bei  $130^{\circ}$  bis zum konstanten Gewicht getrocknet und das Chlorsilber gewogen. Durch warme Ammoniakflüssigkeit und nachheriges gründliches Waschen mit heißem Wasser, zuletzt mit Salpetersäure, werden die Filterschälchen wieder hergestellt.

### 16. Kupfer.

Die Lösung von metallischem Kupfer in verdünnter Salpetersäure wird erwärmt und das Kupfer durch tropfenweises Hinzufügen von Kalilauge gefällt. Nach längerem Stehen wird filtriert, der etwa an der Glaswandung haftende Anteil des Niederschlages wird in ganz wenig Salzsäure gelöst und nochmals gefällt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Nach dem Glühen ist es nötig, nochmals kurz zu waschen, um die früher durch Adsorptionskräfte noch festgehaltenen Spuren von Alkali wegzubringen.

### 17. Wismut.

Die salpetersaure Lösung von Wismutoxyd wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert und nach Versetzen mit einem Tropfen Salmiaklösung mittels Wasser gefällt, nach dem Absetzen filtriert, bei  $100^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als Wismutoxychlorid gewogen.

### 18. Blei.

Die salpetersaure Lösung wird behufs Verjagung überschüssiger Säure vor oder nach dem Zusatz von Schwefelsäure eingedampft. Nach dem Versetzen mit verdünntem Alkohol und Absetzen des Bleisulfats wird filtriert und mit weingeisthaltigem Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wird bei  $200^{\circ}$  getrocknet und als Bleisulfat gewogen. Er kann durch Behandlung mit Ammoniacetat leicht wieder entfernt werden.

### 19. Arsen.

Die Lösung der arsenigen Säure wird mit Salzsäure versetzt und sodann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Der Überschuß des letzteren wird durch einen Kohlensäurestrom, welcher durch einen Dreiweghahn eingeschaltet wird, vertrieben. Der ausgewaschene Niederschlag wird bei  $100^{\circ}$  bis zum konstanten Gewichte getrocknet und als Arsensulfür gewogen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag durch Hitze verjagt und ein etwaiger Rückstand in Abzug gebracht.

## 20. Antimon.

Die Lösung wird in der Wärme mittels Schwefelwasserstoff gefällt und während des Abkühlens ein Kohlensäurestrom eingeleitet. Der Niederschlag kann bei 190 bis 200° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden oder man führt ihn durch Einhängen in eine Salpetersäureatmosphäre und nachherigem nicht zu starken Glühen in antimonsaures Antimonoxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  über.

## 21. Zinn.

Die schwach salzsaure Lösung des Zinnchlorids wird mit überschüssigem Ammonnitrat gefällt, längere Zeit erwärmt, filtriert und mit ammonnitrathaltigem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Schälchen bedeckt, längere Zeit stark geglüht und die Zinnsäure gewogen. Um das Schälchen wieder rein zu bekommen, glüht man es wiederholt mit Salmiak.

## 22. Salpetersäure.

Die Bestimmung wird durch Fällung als Nitronitrat nach M. Busch vorgenommen. Vgl. darüber Treadwell, II., V. Aufl., p. 371, oder Berl. Ber., 38 (1905), p. 861. Man benutzt ein Fällungsröhrchen, welches dann in Schnee oder Eiswasser gestellt wird. Zum Auswaschen verwendet man ebenfalls eiskühles Wasser, welches man tropfenweise absaugt; es genügen dazu ungefähr 5 Tropfen. Der Niederschlag wird sodann bei zirka 110° getrocknet und gewogen.

Über die Trennung der Salpetersäure von der Brom- und Jodwasserstoffsäure, Chlorsäure und Perchlorsäure und die Bestimmung der letzteren mittels Nitron sollen noch Versuche angestellt werden.

## 23. Salzsäure.

Die schwach salpetersaure Lösung von Chlornatrium wird mit Silbernitrat gefällt und das Fällungsröhrchen nach vorsichtigem Erwärmen zwischen den Fingern gedreht. Nach dem Filtrieren wird mit einigen Tropfen salpetersäurehaltigen Wassers gewaschen. Der blauviolette Niederschlag wird wie oben eine Minute lang in eine Chloratmosphäre (aus Kaliumchlorat und konzentrierter Salzsäure) gehängt. Man verfährt dabei z. B. so, daß man das Chlor in einer kurzen Eprouvete entwickelt, welche man in ein geräumiges Pulverglas schief hineinlegt. Das Schälchen wird mittels eines Häkchens eingehängt. Das Ganze kommt zweckmäßig unter eine Glasglocke.

## 24. Schwefelsäure.

Die schwach angesäuerte Lösung von Ammonsulfat wird vorsichtig heiß gemacht und mit einer ebenfalls erhitzten verdünnten Lösung von Bariumchlorid tropfenweise versetzt. Nach längerem schwachen Erwärmen und mehrstündigem



Stehen kann filtriert werden. Das Filter muß sehr dicht sein und langsam filtrieren, wenn das Filtrat klar sein soll. Nach dem Trocknen wird das Schälchen am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz schwach geglüht.

## 25. Phosphorsäure.

Ausführung nach Treadwell, Band II, V. Aufl., p. 362. Natriumphosphat wird in einem Tropfen Wasser im schräg stehenden Röhrchen gelöst, ein Tropfen eines Gemisches von 33prozentigem Ammonnitrat und etwas Salpetersäure hinzugefügt und erwärmt. Sodann wird tropfenweise mit einer heißen zehnprozentigen Ammoniummolybdatlösung gefällt und nach halbstündigem Stehen filtriert. Der mit 2 Tropfen Waschwasser (5 Teile Ammonnitrat und 4 Teile konzentrierter Salpetersäure auf 100 Teile Wasser) behandelte Niederschlag wird in warmem Ammoniak am Schälchen selbst gelöst und in ein zweites unter der Kapillare angebrachtes Fällungsröhrchen hineingewaschen. Man kann die ammoniakalische Lösung auch in ein Schälchen abtropfen lassen, daselbst auf ein kleines Volumen abdampfen und von hier aus in ein Fällungsröhrchen gespült. In die Lösung kommt noch eine Spur Ammonnitrat und Ammonmolybdat, sodann ein Tropfen heißer 25prozentiger Salpetersäurelösung. Nach Absetzen des Niederschlages wird filtriert und bei 160 bis 170° getrocknet.

## 26. Kieselsäure.

Die feingepulverte Substanz wird in einem kleinen Platintiegel mittels Soda oder Borsäureanhydrid aufgeschlossen und nach dem Auflösen in Salzsäure gleich im Tiegelchen zur Trockene eingedampft. Nach dem Befeuchten des Rückstandes mit starker Salzsäure und 10 Minuten langem Stehen wird etwas Wasser hinzugefügt und filtriert. Im Falle als Borsäureanhydrid zur Aufschließung genommen wurde, wird mittels des Salzsäuremethylesters alles Bor verjagt und dann wie oben verfahren. Das Filtrat wird nochmals eingedampft, in Salzsäure aufgenommen und durch das gleiche, mittlerweile am Platinblech stark geglühte Filterschälchen filtriert und abermals geglüht. Beim Glühen muß das Schälchen mittels eines Platinfolienscheibchens wohl bedeckt sein. Um die Reinheit der Kieselsäure zu prüfen, wird mittels Flußsäure bis zur Gewichtskonstanz abgedampft.



Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozent		Fehler	Anmerkung
				gefunden	berechnet		
1	KCl	$K_2PtCl_6$	K	52.3	52.5	-0.2	Fällung im Schälchen.
				51.9		-0.6	
				52.2		-0.3	
				52.3		-0.2	
				52.0		-0.5	
2	$NH_4Cl$	$(NH_4)_2PtCl_6$	$NH_4$	33.4	33.6	-0.2	Fällung im Schälchen.
				33.4		-0.2	
				34.0		+0.4	
				34.2		+0.6	
				33.2		-0.4	
3	$Mg \cdot SO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	MgO	10.9	11.2	-0.3	Filtern aus dem Fällungsrohrchen.
				11.1		-0.1	
				11.0		-0.2	
				11.1		-0.1	
				11.1		-0.1	

4	BaCl <sub>2</sub> a) 52.25 b) 61.15 c) 50.53 d) 62.68	BaSO <sub>4</sub> 58.44 68.85 56.24 70.30	Ba 34.38 40.50 33.10 41.37	65.9 65.8 66.2 55.5 66.0	65.9	- 0.1 + 0.3 - 0.4 + 0.1	Filterieren aus dem Fällungsröhrchen.
5	SrCO <sub>3</sub> a) 45.45 b) 64.05 c) 50.60 Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a) 70.40 b) 64.35 c) 60.05	SrCO <sub>3</sub> 45.35 63.80 50.45 49.00 44.65 41.80	Sr 26.92 37.87 29.82 29.08 26.50 24.80	59.2 59.1 58.9 41.3 41.2 41.3	59.4	- 0.2 - 0.3 - 0.5 - 0.1 - 0.2 - 0.1	Filterieren aus dem Fällungsröhrchen.
6	CaCO <sub>3</sub> a) 51.61 b) 38.21 c) 32.79	1. CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2. CaCO <sub>3</sub> { 66.26 51.50 { 48.60 38.00 { 41.70 32.58	Ca 20.74 20.60 15.21 15.20 13.05 13.03	40.2 39.9 39.8 39.8 39.6 39.7	40.0	+ 0.2 - 0.1 - 0.2 - 0.2 - 0.4 - 0.3	Fällung im Schälchen.



Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozent		Fehler	Anmerkung
				gefunden	berechnet		
7	d) 39.19 e) 56.45	$\left\{ \begin{array}{l} 50.00 \\ 39.20 \\ 72.10 \\ 56.55 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15.66 \\ 15.68 \\ 22.57 \\ 22.62 \end{array} \right.$	39.9		- 0.1	Fällung im Schälchen.
				40.00		-	
				39.9		- 0.1	
				40.05		-	
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +24H <sub>2</sub> O a) 92.45 b) 86.70 c) 98.62 d) 80.50 e) 96.50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\left\{ \begin{array}{l} 9.95 \\ 9.50 \\ 10.70 \\ 8.80 \\ 10.50 \end{array} \right.$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\left\{ \begin{array}{l} 10.7 \\ 10.9 \\ 10.8 \\ 10.9 \\ 10.8 \end{array} \right.$	10.8		- 0.1	Filtern aus dem Fällungsröhrchen.
						+ 0.1	
						-	
						+ 0.1	
						-	
8	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> a) 50.00 b) 55.50 c) 52.70	BaCrO <sub>4</sub> $\left\{ \begin{array}{l} 86.48 \\ 95.45 \\ 90.62 \end{array} \right.$	CrO <sub>3</sub> $\left\{ \begin{array}{l} 34.12 \\ 37.67 \\ 35.76 \end{array} \right.$	68.2	68.0	+ 0.2	Fällung im Schälchen.
				67.8		- 0.2	
				67.8		- 0.2	
						-	
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> d) 45.45 e) 60.80 f) 84.30	$\left\{ \begin{array}{l} 23.29 \\ 31.20 \\ 43.60 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 30.70 \\ 41.04 \\ 57.37 \end{array} \right.$	67.5		- 0.5	Fällung im Schälchen.
				67.5		- 0.5	
				68.0		-	



9	Zn a) 35.86 b) 68.20 c) 48.50 d) 59.52 e) 44.25	ZnO 44.40 84.74 60.54 74.32 55.24	Zn 35.86 68.07 48.63 59.70 44.38	99.8 99.8 100.2 100.3 100.3	100	- 0.2 - 0.2 + 0.2 + 0.3 + 0.3	Filtern auf dem Fällungsröhrchen, HgS mitgefällt.
10	Ni a) 18.00 b) 18.42 c) 16.28 NiC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> d) 56.25 e) 62.50 f) 43.14	NiC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 88.65 90.42 79.61 56.35 62.65 43.04	Ni 18.01 18.38 16.18 11.46 12.74 8.74	100 99.8 99.5 20.3 20.4 20.3	100	- - 0.2 - 0.5	Filtern aus dem Fällungsröhrchen, b, c enthalten auch ein Kobaltsalz.
11	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·CoSO <sub>4</sub> +6H <sub>2</sub> O a) 88.65 b) 95.43 c) 84.82 d) 79.80 e) 98.65	Co 13.05 14.35 12.50 11.60 14.70	Co 14.7 15.0 14.7 14.5 14.9	35.4 14.9	35.4 14.9	- 0.2 + 0.1 - 0.2 - 0.4 -	Filtern aus dem Fällungsröhrchen. Sämtlichen Proben wurde als Verunreinigung ein Nickelsalz zugesetzt.

Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozent		Fehler	Anmerkung
				gefunden	berechnet		
12	$\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ a) 52.46 b) 38.66 c) 33.40 d) 46.36 e) 48.63	$\text{Mn}_3\text{O}_4$ 23.42 17.40 15.05 21.12 22.05	Mn 16.88 12.53 10.84 15.21 15.88	32.2	32.6	- 0.4	Im Schälchen gefällt. b bis e wurde vor der Fällung mit $\text{HgCl}_2$ versetzt.
				32.4		- 0.2	
				32.4		- 0.2	
				32.8		+ 0.2	
				32.6		-	
13	Blumendraht, Fe a) 43.85 b) 60.60 c) 42.20 d) 50.20 e) 35.20	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 62.42 86.50 60.21 71.42 50.22	Fe 43.65 60.49 42.10 49.95 35.12	99.5			Filtern aus dem Fällungsröhrchen. d und e wurde von H. cand. chem. Kučera ausgeführt.
				99.8			
				99.7			
				99.5			
				99.8			
14	$\text{HgCl}_2$ a) 52.85 b) 39.97 c) 42.78	$\text{HgS}$ 45.30 34.40 36.68	Hg 39.03 29.63 31.59	73.8	73.9	- 0.1	Filtration aus dem Fällungsröhrchen. Bestimmung von Herrn chem. Stieger.
				74.1		+ 0.2	
				73.8		- 0.1	



15	d) 66.02 e) 44.02 f) 67.85	56.80 37.66 58.07	48.95 32.45 50.04	74.1 73.8 73.9		+ 0.2 — 0.1 —	Bestimmung von Herrn cand. chem. Kučera.	
	AgNO <sub>3</sub>	AgCl	Ag					
	a) 59.05 b) 81.63 c) 90.95 d) 50.95 e) 52.00	45.42 63.02 70.10 39.23 40.12	34.18 47.43 52.75 29.52 30.18	57.9 58.1 58.0 57.9 58.0	58.1	— 0.2 — — 0.1 — 0.2 — 0.1		Filtration aus dem Fällungsrohr- chen.
	Kupferdraht	CuO	Cu					Fällung im Schäl- chen.
	a) 47.31 b) 47.70 c) 59.41 d) 66.00 e) 49.15	58.05 59.60 74.23 82.50 61.42	47.38 47.61 59.31 65.92 49.08	100.1 99.8 99.8 99.9 99.85				
16	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BiOCl	B				Bestimmung von Herrn cand. chem. Kučera.	
	a) 46.36 b) 50.7 c) 62.31 d) 43.30 e) 65.51	51.72 56.73 69.52 48.25 73.15	41.46 45.47 55.73 38.68 59.64	89.40 89.70 89.40 89.30 89.50	89.7	— 0.3 — — 0.3 — 0.4 — 0.2		Fällung im Schäl- chen.



Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozent		Fehler	Anmerkung
				gefunden	berechnet		
18	Pb, metallisch	$PbSO_4$	Pb				Filtration aus dem Fällungsröhrchen.
				99.6			
				99.8			
				99.5			
				99.6			
				99.6			
19	$As_2O_3$	$As_2S_3$	$As_2O_3$				Im Schälchen gefällt.
				99.8			
				99.6			
				99.5			
				99.4			
				99.2			
20	Sb	$Sb_2S_3$	Sb				Filtration aus dem Fällungsröhrchen.
				99.7			
				100.3			
				99.8			



Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozent		Fehler	Anmerkung
				gefunden	berechnet		
24	d) 28.22	69.42	17.16	60.8		+ 0.1	Ausgeführt von Herrn cand. chem. Kučera.
	e) 32.53	80.35	19.87	61.0		+ 0.3	
	f) 25.06	61.53	15.22	60.7		—	
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>				Fällung im Schäl- chen.
	a) 42.15	74.42	30.62	72.6	72.7	— 0.1	
25	b) 35.78	63.51	26.12	73.0		+ 0.3	
	c) 33.57	59.42	24.45	72.8		+ 0.1	
	d) 35.40	62.34	25.65	72.45		— 0.25	
	e) 29.28	51.52	21.20	72.40		— 0.3	
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> gemengt mit Kochsalz	PO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 12 MoO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				Filtration aus dem Fällungsrohr- chen.
	a) 33.45	95.46	3.60	10.80	10.8	—	
	b) 25.57	74.25	2.80	10.9		+ 0.1	
	c) 20.70	58.43	2.21	10.7		— 0.1	
	d) 30.42	86.58	3.27	10.7		— 0.1	
	e) 33.09	93.86	3.54	10.70		— 0.1	



26	SiO <sub>2</sub> gemengt mit Calcium-carbonat	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	22·3 22·5 22·2	22·8	— 0·5 — 0·3 — 0·6	Aufschließen mit- tels Soda; mittels Borsäure.
	a) 90·80 b) 84·65 c) 74·80	20·32 19·07 16·63					
	SiO <sub>2</sub> gemengt mit Chlor-natrium						
	a) 70·30 b) 85·30 c) 85·65	15·54 19·02 19·00		22·1 22·3 22·15	22·2	— 0·1 + 0·1 — 0·05	Aufschluß mittels Soda.

Gehalt	Ausgangsmaterial	Wz. Gehalt	Versuchsergebnis	Beispiel zur Berechnung		Fehler	Anmerkungen
				unverändert	verändert		
5	47	89.43	17.18	60.8		+ 0.1	Abgelesen von Horn nach chem. Kupfer
	48	90.20	19.87	61.0		+ 0.2	
	49	91.55	15.35	60.7			
24	50	94.50	50.4				
	51	74.12	20.02	74.6	75.7	- 0.1	Fällung im Schmelz chem.
	52	53.51	26.12	73.0		+ 0.5	
	53	510.00	24.40	733.12		+ 0.002	
	54	610.00	25.05	733.43		+ 0.001	
	55	612.04	21.90	733.43	55.8	- 0.001	chem. Bestimmung unverändert
25	56	604.00	70.4				
	57	604.00	70.4				
	58	604.00	70.4				
	59	604.00	70.4				
	60	604.00	70.4				
	61	604.00	70.4				
	62	604.00	70.4				
	63	604.00	70.4				
	64	604.00	70.4				
	65	604.00	70.4				
	66	604.00	70.4				
	67	604.00	70.4				
	68	604.00	70.4				
	69	604.00	70.4				
	70	604.00	70.4				
	71	604.00	70.4				
	72	604.00	70.4				
	73	604.00	70.4				
	74	604.00	70.4				
	75	604.00	70.4				
	76	604.00	70.4				
	77	604.00	70.4				
	78	604.00	70.4				
	79	604.00	70.4				
	80	604.00	70.4				
	81	604.00	70.4				
	82	604.00	70.4				
	83	604.00	70.4				
	84	604.00	70.4				
	85	604.00	70.4				
	86	604.00	70.4				
	87	604.00	70.4				
	88	604.00	70.4				
	89	604.00	70.4				
	90	604.00	70.4				
	91	604.00	70.4				
	92	604.00	70.4				
	93	604.00	70.4				
	94	604.00	70.4				
	95	604.00	70.4				
	96	604.00	70.4				
	97	604.00	70.4				
	98	604.00	70.4				
	99	604.00	70.4				
	100	604.00	70.4				

11/12

## Autorenregister.

## A.

Auer v. Welsbach, G.: Nachtr. über die Elemente des Thalliums. 372—373.

## B.

Bamberger, J.: *Beitrag zur Kenntnis der Mineralien*. 307—313.

— und Landsiedl, A.: Zur Chemie des Polyporus frondosus Fl. 94 m. (vorläufige Mitteilung.) 341—342.

Benech, R.: Über eine neue Bildungsweise des Flavanthrons. 447—450.

Böttcher, Br. und Harowitz, St.: Über die Umlagerung von Chlorn durch Schwefeläther. 702—704.

Bolland, A.: Mikroskopische Studien. (V. Teil.) (Mit 1 Tafel.) 117—131.

Butscher, E.: Über sekundäre Amine und deren Kondensationsprodukte mit Aldehyden und ketonartigen Körpern. (XI. Mitteilung.) 9—19.

## D.

Doelter, C.: Über den elektrischen Leitfähigkeit und das Verhalten des Iridiums bei hohen Temperaturen. (Mit 9 Textfiguren.) 276—283.

— Die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Mineralien und die Natur der Minor-Mengen. 299—313.

— und Sirh, H.: Die Bestimmung des Absolutwertes der Viskosität bei Salzkonzentrationen. 643—653.

Donauf, J.: Über ein Filterschichten zur Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. (Mit 3 Textfiguren.) 31—40.

— Weitere Versuche über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. (Mit 3 Textfiguren.) 1115—1129.

## E.

Eberle, F.: siehe Schall, R. und Eberle, F.

— siehe auch Wurm, Schall, R., Eberle, F. und Teitzsch, W.



REGISTER

## Autorenregister.

### A.

**Auer v. Welsbach, C.:** Notiz über die Elemente des Thuliums. 373—375.

### B.

**Bamberger, M. und Krüse, K.:** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (III. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur.) 797—813.

— und **Landsiedl, A.:** Zur Chemie des *Polyporus froudosus* Fl. Dan. (vorläufige Mitteilung.) 641—642.

**Benesch, E.:** Über eine neue Bildungsweise des Flavanthrens. 447—456.

**Böttcher, Br. und Horowitz, St.:** Über die Umlagerung von Chinin durch Schwefelsäure. 793—796.

**Bolland, A.:** Mikrochemische Studien. (V. Teil.) (Mit 1 Tafel.) 117—131.

**Butscher, E.:** Über substituierte Rhodanine und deren Kondensationsprodukte mit Aldehyden und ketonartigen Körpern. (XI. Mitteilung.) 9—19.

### D.

**Doelter, C.:** Über die elektrische Leitfähigkeit und das Verhalten des Diamanten bei hohen Temperaturen. (Mit 6 Textfiguren.) 275—298.

— Die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Mineralien und die Natur der Mineralfärbungen. 299—318.

— und **Sirk, H.:** Die Bestimmung des Absolutwertes der Viskosität bei Silikatschmelzen. 643—653.

**Donau, J.:** Über ein Filterschälchen zur Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. (Mit 5 Textfiguren.) 31—40.

— Weitere Versuche über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. (Mit 3 Textfiguren.) 1115—1139.

### E.

**Eberle, F.:** siehe Scholl, R. und Eberle, F.

— siehe auch unter Scholl, R., Eberle, F. und Tritsch, W.

- Ehrenreich, F.: Über die Produkte der Kondensation von Methylcarbazol mit Phthalsäureanhydrid. 1103—1114.
- Ehrlich, V. und Russ, F.: Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. (Mit 2 Tafeln und 7 Textfiguren.) 917—996.
- Erthal, Br.: siehe Herzig, J. und Erthal, Br.

## G.

- Georgievics, G. v.: Zur Kenntnis der Pikrinsäurefärbungen. 319—327.
- Über das Beizfärbevermögen der Anthrachinonderivate und die Natur der Farblacke. (I. Teil.) 329—345.
  - Darstellung und Eigenschaften des Octooxyanthrachinons. 347—352.
  - und Pollak, A.: Studien über Adsorption in Lösungen. I. Abhandlung. Über die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle. (Mit 7 Textfiguren.) 655—675.
  - Studien über Adsorption in Lösungen. II. Abhandlung: Die dualistische Natur der Adsorptionserscheinungen. (Mit 1 Textfigur.) 1075—1087.

## H.

- Haager, J.: Verhalten von Nitrosomonoarylharnstoffen gegen primäre Amine und Phenole. 1089—1102.
- Halla, O.: Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Crafts'schen Reaktion. 637—640.
- Über Toluy- und Xyloylpicolinsäure. 747—751.
- Heinisch, W.: Über eine Graphitbildung. 225—239.
- Hemmelmayer, F. v.: Zur Kenntnis der Trioxybenzoesäuren. 773—791.
- Herzig, J. und Erthal, Br.: Studien über Kernalkylierung. 491—504.
- — Notiz über Hexa- und Pentamethylphloroglucin. 505—508.
  - und Wenzel, F.: Über Tetra- und Pentamethylorcin. (Mit 2 Textfiguren.) 461—489.
- Hönigschmid, O.: siehe Richards, Th. W. und Hönigschmid, O.
- Hofmeier, F.: siehe Kremann, R. und Hofmeier, F.
- Hopfgartner, K.: Über die Elektrolyse der Lösungen einiger fettsaurer Salze in den entsprechenden wasserfreien Säuren. 523—561.
- Horowitz, St.: siehe Böttcher, Br. und Horowitz, St.

## J.

- Jolles, A.: Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Saccharose neben anderen Zuckerarten. (Vorläufige Mitteilung.) 1—8.
- Über eine neue Bildungsweise der Glukuronsäure. 623—629.



## K.

- Kailan, A.:** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. V. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 1. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Wasserstoffsperoxyd in neutraler Lösung. 1019—1034.
- Klemenc, A.:** Über 3,4,5-Trinitroveratrol. 457—459.  
— siehe auch Wegscheider, R. und Klemenc, A.
- Knöpfer, G.:** Gegenseitige Umsetzungen von Azinen und Semicarbazonen. 753 bis 772.
- Kohn, M. und Ostersetzer, A.:** Einige neue Abkömmlinge des Dioxindols. 905—916.
- Kommenos, T.:** Über die Alkylvertretbarkeit in den Säureestern. 77—88.
- Kremann, R.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (V. Mitteilung.) Fluoren und Polynitrobenzole. (Mit 1 Textfigur.) 609—617.  
— Zur Kenntnis des Systems  $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$ . (Mit 1 Textfigur.) 619—622.  
— und Hofmeier, F.: Das ternäre System Silber-Zink-Blei. Ein Beitrag zur Theorie des Parkesierens. (Mit 12 Textfiguren und 1 Tafel.) 563 bis 595.  
— — Beiträge zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens ternärer Legierungen. (Das ternäre System Zink-Silber-Blei.) (Mit 1 Textfigur.) 597—608.
- Krüse, K.:** siehe Bamberger, M. und Krüse, K.

## L.

- Landsiedl, A.:** siehe Bamberger, M. und Landsiedl, A.
- Lang, V. v.:** Krystallform des Dibromtetramethylorcins. 475—476.  
— Krystallform des Monobrompentamethylorcins. 487—488.
- Lenko, J.:** siehe Scholl, R., Potschiwuscheg, J. und Lenko, J.
- Lindner, J.:** Studien zur Pinakolinumlagerung. (I. Mitteilung.) 403—426.

## M.

- Morgenstern, O.:** Über Verbindungen der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Kohlenwasserstoffen. (II. Mitteilung.) 711—746.
- Murmann, E.:** Über die Trennung von Kalk und Magnesia. 105—115.

## O.

- Ostersetzer, A.:** siehe Kohn, M. und Ostersetzer, A.

## P.

- Paneth, F.:** Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) und Cinchonidins durch Schwefelsäure. (Mit 3 Textfiguren.) 257—274.
- Pfannl, M.:** Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) durch Schwefelsäure. (Mit 1 Textfigur.) 241—256.
- Über den Austausch primärer, sekundärer und tertiärer Alkyle bei den Estern organischer Säuren. 509—522.
- Philippi, E.:** Über eine Synthese von linearem Diphthaloylbenzol. (I. Mitteilung.) 631—635.
- siehe auch Skraup, Zd. H. und Philippi, E.
- Pilch, F.:** Maßanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen. (Mit 2 Textfiguren.) 21—29.
- Pollak, A.:** siehe Georgievics, G. v. und Pollak A.
- Potschiwuscheg, J.:** siehe Scholl, R., Potschiwuscheg J. und Lenko, J.

## R.

- Richards, Th. W. und Hönigschmid O.:** Revision des Atomgewichtes des Calciums. II. Analyse des Calciumchlorids. 41—51.
- Russ, F.:** siehe Ehrlich, V. und Russ, F.

## S.

- Schmid, H.:** Über die Stellung der Substituenten in der Homooxysalicylsäure. 435—445.
- Scholl, R. und Eberle, F.:** Einige Betrachtungen über den Verlauf der Indanthrenschmelze des 2-Aminoanthrachinons und Versuche über 2-Hydroxylamino- und 2,2'-Azoxyanthrachinon. 1035—1042.
- **Eberle, F. und Tritsch, W.:** Über einige Azine und Chinondiazide der Anthrachinonreihe. 1043—1056.
- **Potschiwuscheg, J. und Lenko, J.:** Synthetische Versuche in der Pyranthronreihe. 687—710.
- und **Tritsch, W.:** Untersuchungen in der Reihe der Methyl-1,2-benzanthrachinone. (I. Mitteilung.) 997—1018.
- Schwadron, A.:** Monobrompentamethylorcin und dessen Zersetzung mit verdünnten Alkalien. 484—489.
- Seer, Chr.:** Über eine Bildungsweise alkylierter Anthrachinone aus alkylierten Benzoylchloriden und Aluminiumchlorid. (I. Mitteilung.) 143—166.
- Simon, M.:** Über das Balanophorin. (I. Mitteilung.) 89—104.
- Sirk, H.:** siehe Doelter, C. und Sirk, H.
- Skrabal, A.:** Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. III. Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion. 167—184.

- Skrabal, A.:** Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. IV. Der Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion. 185—196.
- Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. V. Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod und Hydroxylion. (Mit 1 Textfigur.) 815—903.
- Skraup, Zd. H. und Philippi, E.:** Über den kapillaren Aufstieg von Aminen, Phenolen und aromatischen Oxysäuren. 353—372.
- Stoklasa, J. und Zdobnický, W.:** Photochemische Synthese der Kohlenhydrate aus Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff in Anwesenheit von Kaliumhydroxyd, in Abwesenheit von Chlorophyll. 53—75.
- Suida, H. jun.:** Studien über unsymmetrische aromatische Derivate des Oxamids. (II. Mitteilung.) 197—223.

## T.

- Tritsch, W.:** siehe Scholl, R. und Tritsch, W.
- siehe auch Scholl, R., Eberle, F. und Tritsch, W.

## W.

- Waitz, P.:** Über die Stellung der Substituenten in der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure. 427—434.
- Wegscheider, R. und Klemenc, A.:** Über Abkömmlinge der Nitrohemipinsäure. 377—401.
- Wenzel, F.:** siehe Herzig, J. und Wenzel, F.

## Z.

- Zdobnický, W.:** siehe Stoklasa, J. und Zdobnický, W.
- Zeidler, K.:** Darstellung von Tetra- und Pentamethylorcin. 470—474.
- Dibromtetramethylorcin und dessen Zersetzung mit Kali. 474—484.
- Zellner, J.:** Zur Chemie des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L.). (IV. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur.) 133—142.
- Zur Chemie der höheren Pilze. VII. Mitteilung: *Hypholoma fasciculare* Huds. 1057—1063.
- Zur Chemie der höheren Pilze. VIII. Mitteilung: *Tilletia levis* Kühn und *tritici* Winter. 1065—1074.
- Zerner, E.:** Über Äthylierung von Aceton. 677—686.



- Strabai, A.: Zur Kenntnis der unterliegenden Zellen und der Hypothalamus. IV. Der Einfluss der Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der Hypothalamus. 188-198.
- Zur Kenntnis der unterliegenden Zellen und der Hypothalamus. Die Klinik der Lähmung, ausgedrückt durch Hypothalamus. (Mit 1 Textfigur.) 815-803.
- Stroop, A. und Philipps, E.: Über den katalytischen Einfluss von Aminen, Phenolen und aromatischen Oxidationsmitteln. 222-223.
- Stoklasa, J. und Zdobnický, W.: Photochemische Synthese der Kohlenhydrate aus Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff in Anwesenheit von Natriumhydroxyd, in Abhängigkeit von Temperatur. 53-55.
- Suida, H.: Studien über asymmetrische aromatische Derivate des Oxidations. (II. Mitteilung.) 197-223.
- Tritsch, W.: siehe Scholl, E. und Tritsch, W.
- siehe auch Scholl, E., Thierie, F. und Tritsch, W.
- Waltz, P.: Über die Stellung der Substanzen in der a-Ketocarbonsäure. 427-434.
- Vogtschneider, R. und Klemm, A.: Über Abhängigkeit der Nitrationsgrade. 377-401.
- Wenzel, E.: siehe Hantzsch, A. und Wenzel, E.
- Zdobnický, W.: siehe Stoklasa, J. und Zdobnický, W.
- Zdobnický, W.: Darstellung von Tetra- und Pentasubstituierten. 470-474.
- Dimerisierung von Tetra- und Pentasubstituierten mit Natrium. 474-484.
- Zellner, J.: Zur Chemie des Phosphorsäure-Äthers (aus dem J. IV. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur.) 133-142.
- Zur Chemie der höheren Alkane. VII. Mitteilung: Hydrocarbon-Äther. 1087-1093.
- Zur Chemie der höheren Alkane. VIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1093-1104.
- Zur Chemie der höheren Alkane. IX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1104-1114.
- Zur Chemie der höheren Alkane. X. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1114-1124.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1124-1134.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1134-1144.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1144-1154.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XIV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1154-1164.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1164-1174.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XVI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1174-1184.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XVII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1184-1194.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XVIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1194-1204.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XIX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1204-1214.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1214-1224.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1224-1234.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1234-1244.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1244-1254.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXIV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1254-1264.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1264-1274.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXVI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1274-1284.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXVII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1284-1294.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXVIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1294-1304.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXIX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1304-1314.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1314-1324.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXXI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1324-1334.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXXII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1334-1344.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXXIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1344-1354.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXXIV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1354-1364.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXXV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1364-1374.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXXVI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1374-1384.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXXVII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1384-1394.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXXVIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1394-1404.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XXXIX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1404-1414.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XL. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1414-1424.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XLI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1424-1434.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XLII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1434-1444.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XLIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1444-1454.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XLIV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1454-1464.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XLV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1464-1474.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XLVI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1474-1484.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XLVII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1484-1494.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XLVIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1494-1504.
- Zur Chemie der höheren Alkane. XLIX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1504-1514.
- Zur Chemie der höheren Alkane. L. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1514-1524.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1524-1534.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1534-1544.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1544-1554.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LIV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1554-1564.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1564-1574.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LVI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1574-1584.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LVII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1584-1594.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LVIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1594-1604.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LIX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1604-1614.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1614-1624.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1624-1634.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1634-1644.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1644-1654.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXIV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1654-1664.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1664-1674.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXVI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1674-1684.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXVII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1684-1694.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXVIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1694-1704.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXIX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1704-1714.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1714-1724.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1724-1734.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1734-1744.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1744-1754.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXIV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1754-1764.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1764-1774.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXVI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1774-1784.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXVII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1784-1794.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXVIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1794-1804.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXIX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1804-1814.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1814-1824.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1824-1834.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1834-1844.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1844-1854.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXIV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1854-1864.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1864-1874.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXVI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1874-1884.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXVII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1884-1894.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXVIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1894-1904.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXIX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1904-1914.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXX. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1914-1924.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXXI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1924-1934.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXXII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1934-1944.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXXIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1944-1954.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXXIV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1954-1964.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXXV. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1964-1974.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXXVI. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1974-1984.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXXVII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1984-1994.
- Zur Chemie der höheren Alkane. LXXXXVIII. Mitteilung: Triterpene-Äther. 1994-2004.

## Sachregister.

### A.

**Absolutwert der Viskosität bei Silikatschmelzen:** Bestimmung desselben in Versuchen mit geschmolzenem künstlichem Diopsid. C. Doelter u. H. Sirk. 643 u. f.

**Acetanilid:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von Anilin auf das Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid neben dem Anilinsalz der acetylierten und nicht acetylierten Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 390.

**Acetat des Pinakonmonomethyläthers:** Darst., Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Borsäureanhydrid in Methylacetat und Pinakolin. J. Lindner. 416 u. 417.

**Aceton:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon, des freien Acetons durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon, partielle Überführung des Semicarbazons durch Einwirkung überschüssigen Hydrazins in das Azin. G. Knöpfer. 763 u. 764.

**Acetophenon:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon, Passivität des Semicarbazons gegen Hydrazin, Überführung des Ketons durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 761 u. 762.

**Acetylderivat  $C_{62}H_{52}O_{14}N_8$ (?):** Darst., Eig., Zus. H. Suida. 220.  
— des Octooxyanthrachinons: Darst., Eig., Zus. G. v. Georgievics. 352.  
— des 3-Phenyldioxindols: Darst., Eig., Zus. M. Kohn u. A. Oster-  
setzer. 910.

**Acetylnitromethylnorhemipinanil:** Entstehung desselben neben Nitromethyl-  
norhemipinsäure bei der Acetylierung der Nitromethylnorhemipin-2-anil-  
säure sowie bei der Acetylierung der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure,  
Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 397 u. f.  
— Entstehung aus Nitromethylnorhemipinanil durch Acetylierung. R. Weg-  
scheider u. A. Klemenc. 399.

**Acetylnitromethylnorhemipinanil:** Verseifung mittels Kali zur Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 400 u. 401.

**Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid:** Darst. aus der Nitromethylnorhemipinsäure, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Anilin in das Anilinsalz der acetylierten und nicht acetylierten Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure neben Acetanilid. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 389—391.

**Acetylprodukt  $C_{28}H_{42}O_2$ :** Darst. aus dem ergosterinartigen Körper  $C_{26}H_{40}O + H_2O$ , Eig., Zus. J. Zellner. 135 u. f.

— des Nitrosophenylharnstoffs: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. J. Haager. 1094.

**Ackerkreide:** Vorkommen derselben an der Grenze von Südböhmen und Niederösterreich, Nachweis, daß dieselbe aus Resten von Tongefäßen und Ziegelsteinen unter Graphitbildung entstanden ist. W. Heinisch. 230 u. f.

— Darst. von Graphitsäure aus derselben. W. Heinisch. 233 u. f.

**Adipinsäure:** Adsorption derselben durch Schafwolle. G. v. Georgievics u. A. Pollak. 666.

**Adsorption von Säuren durch Schafwolle** siehe unter Schafwolle.

— in Lösungen: Nachweis, daß hierbei auch ein Lösungsvorgang stattfindet. G. v. Georgievics. 1081.

**Adsorptionserscheinungen:** Nachweis, daß die Schnelligkeit, mit der das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird, nicht allein von der Natur der adsorbierten und adsorbierenden Substanz abhängt, sondern auch von der Konzentration der verwendeten Lösung. G. v. Georgievics. 1077 u. f.

**Äthan:** Entstehung desselben neben Wasserstoff, Kohlendioxyd, Äthylen, Sauerstoff und Methylacetat bei der Elektrolyse der Lösungen von Natriumacetat wie auch von Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure. K. Hopfgartner. 528 u. f.

**4-Äthobenzoyl-o-benzoesäure (4-Äthylbenzophenon-2'-carbonsäure):** Darst. aus Äthylbenzol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid, Eig., Zus., Reduktion zur 4-Äthobenzyl-o-benzoesäure. R. Scholl, J. Potschi-wauscheg u. J. Lenko. 691 u. f.

**4-Äthobenzyl-o-benzoesäure (4-Äthylphenylmethan-2'-carbonsäure):** Darst. durch Reduktion der 4-Äthobenzoyl-o-benzoesäure, Eig., Zus., Überführung in 2-Äthylanthron-9 (2-Äthylanthranol-9). R. Scholl, J. Potschi-wauscheg u. J. Lenko. 642 u. f.

**Äthyläther des Pentaäthylphloroglucins:** Entstehung desselben neben Pentaäthylphloroglucin bei der Einwirkung von wässerigem Kali und Jodäthyl auf Phloroglucin. J. Herzig u. Br. Erthal. 501.

**Äthylamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 360.

**2-Äthylanthrachinon:** Darst. aus dem 2-Äthylanthron-9, Eig., Zus., Überführung in das 1-Nitro-2-äthylanthrachinon. R. Scholl, J. Potschi-wauscheg u. J. Lenko. 694.



- 2-Äthylanthron-9** (2-Äthylanthranol-9): Darst. aus 4-Äthobenzyl-*o*-benzoesäure, Eig., Zus., Überführung in das 2-Äthylanthrachinon. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 694.
- Äthylbenzoat**: Überführung durch Einwirkung von Natriummethylat in den Benzoessäuremethylester. T. Komnenos. 87 u. 88.
- Äthylen**: Entstehung desselben neben Wasserstoff, Kohlendioxyd, Äthan, Sauerstoff und Methylacetat bei der Elektrolyse der Lösungen von Natriumacetat wie auch von Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure. K. Hopfgartner. 528 u. f.
- Entstehung desselben neben Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Butan, Butylenen, Propionsäureäthylester bei der Elektrolyse von Natriumpropionat, gelöst in Propionsäure. Überführung in das Dibromid. K. Hopfgartner. 543 u. f.
- Äthylendiamin**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 362 u. 363.
- Überführung in das Hexamethyläthylendiammoniumjodid. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 363 u. 364.
- Äthylester der Palmitinsäure**: Darst. zur Identifizierung, Eig., Zus. M. Simon. 103 u. 104.
- der Phloroglucincarbonsäure: Darst. aus dem Silbersalz und Jodäthyl, Eig., Zus. J. Herzig u. Br. Erthal. 501.
- Äthylphenylketon**: Darst., Eig. und Zus. des Azins und des Semicarbazons desselben. G. Knöpfer. 762 u. f.
- Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon und des Ketons selbst durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon, Passivität des Semicarbazons gegen Hydrazin. G. Knöpfer. 762 u. f.
- $\nu$ -Äthylrhodanin**: Kondensation mit Phenanthrenchinon zum Di- $\nu$ -Äthylrhodanin- $\beta$ -Phenanthren. E. Butscher. 16 u. 17.
- Äthylsuccinat**: Überführung durch Einwirkung von Natriummethylat in Bernsteinsäure und in die Methylestersäure der Bernsteinsäure. T. Komnenos. 77 u. f.
- Alkalimetrie**: Ausführung derselben mit besonders kleinen Flüssigkeitsmengen mit Hilfe einer Bürette besonderer Konstruktion. F. Pilch. 23 u. f.
- Alkaloide**, verschiedene: Mikrochemischer Nachweis derselben. A. Bolland. 117 u. f.
- Alkylaminoanthrachinone**: Nachweis, daß dieselben kein Beizfärbevermögen besitzen. G. v. Georgievics. 340.
- Alloxan**: Kondensation mit  $\nu$ -Phenylrhodanin zum  $\nu$ -Phenylrhodanin- $\beta$ -Alloxan, mit  $\nu$ -Allylrhodanin zum  $\nu$ -Allylrhodanin- $\beta$ -Alloxan, mit  $\nu$ -Methylrhodanin zum  $\nu$ -Methylrhodanin- $\beta$ -Alloxan, mit  $\nu$ -*p*-Tolylrhodanin zum  $\nu$ -*p*-Tolylrhodanin- $\beta$ -Alloxan. E. Butscher. 10 u. f.
- $\nu$ -Allylrhodanin**: Darst., Eig., Zus., Kondensation mit Alloxan zum  $\nu$ -Allylrhodanin- $\beta$ -Alloxan. E. Butscher. 12 u. f.

**$\nu$ -Allylrhodanin- $\beta$ -Alloxan:** Darst. aus  $\nu$ -Allylrhodanin und Alloxan, Eig., Zus. E. Butscher. 13 u. 14.

**Alphylaminoanthrachinone:** Nachweis, daß dieselben kein Beizfärbevermögen besitzen. G. v. Georgievics. 340.

**Ameisensäure:** Adsorption derselben durch Schafwolle. G. v. Georgievics u. A. Pollak. 666.

— Elektrolyse der Lösung des Natriumformiates in Ameisensäure siehe unter Natriumformiat.

***p*-Amidoazobenzolchlorhydrat:** Dargestellt zur Identifizierung des Amidoazobenzols; Eig., Zus. J. Haager. 1093.

***m*-Amidophenol:** Kondensation mit Oxanilsäureester zu dem *m*-Oxyoxanilid und dem Körper  $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ , Entstehung desselben bei der Verseifung des *m*-Oxyoxanilids sowie der Substanz  $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ . H. Suida. 216 u. f.

**Amine:** Kapillarer Aufstieg der anorganischen Amine, der aliphatischen Monamine und Diamine sowie der aromatischen Monamine und Diamine. Zd. H. Skraup und E. Philippi. 359—368.

**1-Amino-2-äthylanthrachinon:** Darst. aus dem Nitrokörper. Eig., Zus. Überführung in das 1-Jod-2-äthylanthrachinon. R. Scholl, J. Potschiwauscheg u. J. Lenko. 695.

***p*-Aminoazobenzol:** Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *p*-Phenylazooxanilid, Entstehung des *p*-Aminoazobenzols aus dem *p*-Phenylazooxanilid durch Verseifung neben Oxanilsäure. H. Suida. 207 u. 208.

**1-Amino-2-methoxyanthrachinon:** Darst. durch Reduktion des 1-Nitro-2-methoxyanthrachinons, Eig., Zus., Überführung in 1-Jod-2-methoxyanthrachinon. E. Benesch. 451.

**3-Amino-2-methoxyanthrachinon:** Darst. durch Reduktion des 3-Nitro-2-methoxyanthrachinons, Eig., Zus., Überführung in das 3-Jod-2-methoxyanthrachinon. E. Benesch. 452.

***p*-Aminooxanilid:** Darst. aus dem *p*-Phenylendiamin durch Einwirkung von Oxanilsäureester, Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Körper  $C_{30}H_{24}O_6N_6$ . Eig., Zus., Chlorhydrat, Sulfat. H. Suida. 209 u. f.

***p*-Aminooxanilid:** Verseifung zu Anilin, Phenylendiamin, Oxanilsäure und *p*-Aminooxanilsäure. H. Suida. 212.

***p*-Aminooxanilsäure:** Entstehung derselben neben Oxanilsäure, Anilin und *p*-Phenylendiamin bei der Verseifung des *p*-Aminooxanilids. H. Suida. 212.

**1-Amino-2-*i*-propylanthrachinon:** Darst. aus dem Nitrokörper. Eig., Zus., Überführung in das 1-Jod-2-*i*-propylanthrachinon. R. Scholl, J. Potschiwauscheg u. J. Lenko. 708 u. 709.

**1-Amino-2-*n*-propylanthrachinon:** Darst. aus dem Nitrokörper durch Reduktion, Überführung in das 1-Jod-2-*n*-propylanthrachinon. R. Scholl J. Potschiwauscheg u. J. Lenko. 702 u. 703.



- Ammoniak:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 359.
- Ammoniumsalz** der 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure: Darst., Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 393.
- Ammonsalz** der Oxanilid-*o*-carbonsäure: Darst., Eig., Zus. H. Suida. 203.
- Anilin:** Anwendbarkeit desselben bei der Trennung von Kalk und Magnesia. E. Murmann. 107 u. f.
- Entstehung desselben bei der Verseifung der Oxanilid-*o*-carbonsäure neben Kynursäure. H. Suida. 206.
- Kapillarer Aufstieg desselben wie auch des salzsauren Anilins. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 365.
- Anilinsalz** der acetylierten und nicht acetylierten Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure: Darst. dieses Gemenges aus dem Acetylnitromethylnorhemipin-säureanhydrid durch Einwirkung von Anilin, Eig., Zus., Überführung in die 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 389 u. f.
- der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure: Überführung in das Nitromethylnorhemipinanil. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 396.
- Anisaldehyd:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon und des Aldehyds selbst durch Einwirkung eines Gemenges von Semicarbazid und Hydrazins in das Semicarbazon, Passivität des Semicarbazons gegen Hydrazin. G. Knöpfer. 756 u. 757.
- Anthracen:** Entstehung desselben durch Zinkstaubdestillation des Octooxyanthrachinons. G. v. Georgievics. 350.
- Anthrachinon-2,1,6,5-bis-chinondiazid:** Darst. aus Diprim-2,6-Dibromanthrachinon-1,5-bis-diazoniumsulfat, Eig., Zus. R. Scholl, F. Eberle und W. Tritsch. 1053 u. 1054.
- Anthrachinonderivate:** Beizfärbvermögen derselben siehe unter Beizfärbvermögen der Anthrachinonderivate.
- Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure:** Darst. aus dem 2,6-Dimethylantrachinon durch Oxydation, Eig., Zus., Calciumsalz, Chlorid, Diamid. Chr. Seer. 163 u. f.
- Anthrachinon-2,6-dicarbonsäurechlorid:** Darst., Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Naphthalin und Aluminiumchlorid in 2,6-Di- $[\alpha$ -naphthoyl]-anthrachinon, von Ammoniak in das Anthrachinon-2,6-dicarbonsäurediamid. Chr. Seer. 164 u. f.
- Anthrachinon-2,6-dicarbonsäurediamid:** Darst. aus der Säure, Eig., Zus. Chr. Seer. 166.
- Anthranilsäure:** Überführung derselben durch Einwirkung von Oxanilsäure-ester in Oxanilid-*o*-carbonsäure. H. Suida. 201 u. 202.
- Azin** des Äthylphenylketons: Darst., Eig., Zus. desselben. Überführung durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 762 u. 763.
- 2,2'-Azoxyanthrachinon:** Darst. aus 2-Nitroanthrachinon, Eig., Zus., Reduktion zum 2-Aminoanthrachinon. R. Scholl u. F. Eberle. 1040—1042.



## B.

**Balanophorin:** Darst., Eig., Zus., Isolierung von Palmitinsäure aus den Produkten der trockenen Destillation und aus den bei der Kalischmelze entstehenden Produkten. M. Simon. 9 u. f.

**Bariumsalz der Bromoxyhydrochinoncarbonsäure:** Darst., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 788 u. 789.

— der Brompyrogallolcarbonsäure: Darst., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 782.

— der Oxanilid-*o*-carbonsäure: Darst., Eig., Zus. H. Suida. 205.

— der Oxyhydrochinoncarbonsäure: Darst., Eig., Zus. desselben. F. v. Hemmelmayr. 786.

**Beizfärbevermögen der Anthrachinonderivate:** und zwar der 1,6, 1,7, 2,7-Dioxyanthrachinone, der 1,2,4,6, 1,2,4,7, 1,2,4,8-Tetraoxyanthrachinone, des 1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinons und des Octooxyanthrachinons. G. v. Georgievics. 330 u. f.

**Benzalazin:** Überführung desselben durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 754 u. 755.

**Benzaldehyd:** Entstehung des Semicarbazons aus dem Benzalazin durch Einwirkung von Semicarbazid, Passivität des Semicarbazons gegen Hydrazin, Entstehung des Semicarbazons bei der Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid auf den Aldehyd. G. Knöpfer. 755 u. 756.

**Benzoessäure:** Entstehung derselben neben Butylen bei der Destillation des Tertiärbutylbenzoats unter Atmosphärendruck. M. Pfannl. 514 u. f.

**Benzoesaures Methyl:** Überführung durch Einwirkung von tertiärem Kaliumbutylat in Trimethylcarbinollösung in Tertiärbutylbenzoat. M. Pfannl. 513 u. f.

**Benzolazophenol:** Entstehung desselben neben Cyansäure bei der Einwirkung von Phenol auf Nitrosophenylharnstoff, Zus. J. Haager. 1099.

**Benzolazoresorcin:** Entstehung desselben neben Cyansäure durch Einwirkung von Resorcin auf Nitrosophenylharnstoff, Zus. J. Haager. 1101.

**Benzylamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 367.

**3-Benzyldioxindol:** Überführung desselben durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Kali in den Methyläther des 1-Methyl-3-Benzyldioxindols. M. Kohn u. A. Osterseizer. 911.

**Benzylidenaceton:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon, Passivität des Semicarbazons gegen Hydrazin, Überführung des Ketons durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon. E. Knöpfer. 762.

**Bernsteinsäure:** Entstehung derselben bei der Einwirkung von Natrium-methylat auf Bernsteinsäureäthylester, Darst. u. Zus. des Calcium-, Barium- und des Kupfersalzes. T. Komnenos. 77 u. f.

— Verteilung derselben zwischen Wasser und Schafwolle. G. v. Georgievics u. A. Pollak. 663.

**Bisulfat des *i*-Chinidins:** Zus. M. Pfannl. 249.

**Bitartrat des Isoconchinins:** Darst., Eig., Zus. M. Pfannl. 249.

**Blei-Silber-Zink:** Elektromotorisches Verhalten dieser ternären Legierungen. R. Kremann und F. Hofmeier. 597 u. f.

**Brenzkatechin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skräup u. E. Philippi. 369.

**5-Bromisatin:** Überführung durch Einwirkung von Magnesiumphenylbromid in das 3-Phenyl-5-Bromdioxindol und von Magnesiummethyljodid in das 3-Methyl-5-Bromdioxindol. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 914 u. 915.

**3-Bromomethyl-1, 2-benzanthrachinon:** Darst. aus 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon, Eig., Zus., Nitrierung. R. Scholl u. W. Tritsch. 1012 u. f.

**3-Bromomethyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon:** Darst. aus dem 3-Bromomethyl-1, 2-benzanthrachinon durch Nitrierung, Eig., Zus. R. Scholl u. W. Tritsch. 1013 u. f.

**Bromoxyhydrochinoncarbonsäure:** Darst. aus Hydrochinoncarbonsäure, Eig., Zus., Bariumsalz, Überführung durch Bromierung in das Dibromoxyhydrochinon. F. v. Hemmelmayr. 787 u. f.

**p-Bromphenylhydrazinderivat der Glukuronsäure:** Darst. zur Identifizierung der bei der Oxydation der Dextrose mit Wasserstoffsuperoxyd gebildeten Glukuronsäure, Eig., Zus., Drehungsvermögen. A. Jolles. 626 u. f.

**Brompyrogallolcarbonsäure:** Darst. durch Einwirkung von Brom auf Pyrogallolcarbonsäure, Eig., Zus., Bariumsalz, Methylester, Verhalten der wässerigen Lösung der Säure bei Siedehitze, Einwirkung von Natriumhydroxydlösung auf die Säure, Überführung durch weitere Bromierung in das Dibrom- und in das Tribrompyrogallol. F. v. Hemmelmayr. 780 u. f.

**Butan:** Entstehung desselben neben Wasserstoff, Äthylen, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Butylenen und Propionsäureäthylester bei der Elektrolyse von propionsaurem Natrium, gelöst in Propionsäure. K. Hopfgartner. 543 u. f.

**Butylene:** Entstehung derselben neben Wasserstoff, Sauerstoff, Äthylen, Butan, Propionsäureäthylester, Kohlendioxyd bei der Elektrolyse von propionsaurem Natrium, gelöst in Propionsäure. K. Hopfgartner. 543 u. f.

### C.

**Calcium:** Bestimmung des Atomgewichtes desselben durch Ermittlung des Verhältnisses  $\text{CaCl}_2$ :Ag. Th. W. Richards u. O. Hönigschmid. 42 u. f.

**Calciumchlorid:** Anwendung desselben für die Atomgewichtsbestimmung des Calciums durch Ermittlung des Verhältnisses  $\text{CaCl}_2$ :Ag. Th. W. Richards u. O. Hönigschmid. 41 u. f.

**Calciumsalz der Anthrachinon-2, 6-dicarbonsäure:** Darst., Eig., Zus. Chr. Seer. 163 u. 164.

**Chinidin:** Umlagerung desselben durch 60prozentige Schwefelsäure zum *i*-Chinidin. M. Pfannl. 243 u. f.



- Chinidin:** Einwirkung von 96 prozentiger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, wie auch in der Hitze auf Chinidin, Nachweis, daß Conchinin zum größten Teil in Sulfonsäuren übergeht, der Rest hingegen unverändert bleibt. F. Paneth. 263 u. f.
- i-Chinidin:** Darst. aus dem Conchinin durch Einwirkung von 60 prozentiger Schwefelsäure, Eig., Darst., Eig., Zus. des Jodhydrates, des Sulfates, des Bisulfates und des Bitartrates. M. Pfannl. 243 u. f.
- Nachweis, daß dasselbe durch Einwirkung von 66·5 prozentiger Schwefelsäure nicht verändert wird. M. Pfannl. 254 u. 255.
- Chinin:** Entstehung zweier Basen bei der Umlagerung desselben mittels Schwefelsäure. Br. Böttcher u. St. Horowitz. 794—796.
- Chinolin:** Anwendbarkeit desselben für die Trennung von Kalk und Magnesia. E. Murmann. 112 u. f.
- Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylesterchlorid:** Überführung desselben durch Einwirkung von Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in  $\beta$ -Toluylpikolinsäure. O. Halla. 749 u. 750.
- Chitin:** Vorkommen im Fliegenpilz, Überführung in salzsaures Glukosamin. J. Zellner. 139 u. f.
- Chitinartige Substanzen,** Anwesenheit im Schwefelkopf und im Weizenbrand, Überführung in salzsaures Glukosamin. J. Zellner. 1062 u. 1073.
- Chloralhydrazid:** Darst., Eig., Zus., Überführung desselben durch Einwirkung von Semicarbazid in das Chloralsemicarbazid, Entstehung aus dem Semicarbazid durch Einwirkung von Hydrazin. G. Knöpfer. 768 u. f.
- Chloralsemicarbazid:** Darst., Eig., Überführung durch Kochen mit Wasser in Semicarbazonglyoxylsäure, Entstehung aus dem Chloralhydrazid bei der Einwirkung von Semicarbazid. Überführung durch Einwirkung von Hydrazin in das Hydrazid, Entstehung aus Chloralhydrat bei der Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid. G. Knöpfer. 768 u. f.
- Chlorhydrat des *p*-Aminooxanilids:** Darst., Eig., Zus. H. Suida. 211.
- Chlorophyll:** Ansicht über die Aufgabe desselben bei dem Assimilationsprozeß. J. Stoklasa u. W. Zdobnický. 72.
- Chloroplatinat des Cholins:** Dargestellt zur Identifizierung. Eig., Zus. J. Zellner. 1061.
- des Hexamethyläthylendiammoniumchlorids: Darst., Eig., Zus. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 364.
- des Tetramethyläthylendiamins: Darst., Eig., Zus. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 364 u. 365.
- Cholin:** Nachweis desselben im Schwefelkopf, Identifizierung durch das Chloroplatinat. J. Zellner. 1060 u. 1061.
- Chromtrioxyd:** Nachweis, daß aus wässerigen Lösungen von Chromtrioxyd beim Ausfrieren sich lediglich Wasser, beziehungsweise wasserfreies Chromtrioxyd und keine Hydrate des Chromtrioxyds ausscheiden. R. Kremann. 619 u. f.



***i*-Cinchonidin:** Darst. aus Cinchonidin durch Umlagerung mittels 25 normaler Schwefelsäure, Eig., Zus., Darst., Eig. und Zus. des Jodhydrats. F. Paneth. 269 u. f.

**Cinchonidin:** Umlagerung desselben unter dem Einfluß von 25 normaler Schwefelsäure zum *i*-Cinchonidin. F. Paneth. 269 u. f.

**Conchinin** siehe unter Chinidin.

**Conchininjodhydrat:** Dargestellt zur Identifizierung, Zus. F. Paneth. 265 u. 266.

**Cuminol:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon und des Aldehyds selbst durch Einwirkung eines Gemenges von Semicarbazid und Hydrazin in das Semicarbazon, Passivität des Semicarbazons gegen Hydrazin. G. Knöpfer. 757.

**Cyansäure:** Entstehung derselben aus Nitrosophenylharnstoff durch Einwirkung von Phenolen, Identifizierung durch Überführung in Phenylharnstoff. J. Haager. 1099 u. f.

## D.

**Dextrose:** Überführung in Glukuronsäure durch Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd in neutraler Lösung. A. Jolles. 625 u. f.

**Diacetylderivat** des 3-Methyldioxindols: Darst., Eig., Zus. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 913 u. 914.

**Diacetylhomooxysalicylsäure:** Darst. aus Homooxysalicylsäure, Eig., Zus., Oxydation zu *p*-Dioxyterephthalsäure. H. Schmid. 441 u. f.

**Diacetylprodukt** des Toluhydrochinons: Darst., Eig., Zus., Oxydation zur Hydrochinoncarbonsäure. H. Schmid. 437—439.

**Diäthylamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 360 u. 361.

**2-2'-Diäthyl-1-1'-dianthrachinonyl:** Darst. aus dem 1-Jod-2-äthylanthrachinon, Eig., Zus., Überführung in das *Bz*, *Bz'*-Dimethylpyranthron. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 696 u. f.

***Bz*, *Bz'*-Diäthylpyranthron:** Darst. aus dem 2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl, Eig., Zus. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 704 u. f.

**Di- $\gamma$ -Äthylrhodanin- $\beta$ -Phenanthren:** Darst. aus  $\gamma$ -Äthylrhodanin und Phenanthrenchinon, Eig., Zus. E. Butscher. 16 u. 17.

**Diamant:** Über die Umwandlung desselben bei hoher Temperatur. C. Doelter. 280 u. f.

— Elektrische Leitfähigkeit desselben bei hohen Temperaturen. C. Doelter. 275 u. f.

**1, 5-Diamino-2, 6-dimethylanthrachinon:** Darst. durch Reduktion des Dinitro-körpers, Eig., Zus. Überführung in das 1, 5-Dijod-2, 6-dimethylanthrachinon, Überführung durch Einwirkung von 1-Jodanthrachinon in das 2, 6-Dimethyl-1, 5-dianthrachinonylaminoanthrachinon. Chr. Seer. 160 u. f.

- Diamylamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 361.
- Diazoamidobenzol:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von Anilin auf Nitrosophenylharnstoff neben Phenylharnstoff, Zus. J. Haager. 1092 u. 1093.
- Diazoamidobenzoltoluol:** Entstehung desselben aus Nitrosophenylharnstoff und *p*-Toluidin neben *p*-Tolylharnstoff. Zus. J. Haager. 1096 u. 1097.  
— Entstehung desselben neben Phenylharnstoff bei der Einwirkung von Anilin auf Nitroso-*p*-tolylharnstoff. J. Haager. 1098.
- Diazoamido-*m*-toluol:** Entstehung desselben durch Einwirkung von *m*-Toluidin auf Nitroso-*m*-tolylharnstoff, Zus. J. Haager. 1099.
- Dibenzalaceton:** Überführung in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 764 u. 765.
- 1, 2, 1', 2'-Dibenzanthraflavon:** Darst. aus 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon, Eig., Zus. R. Scholl u. W. Tritsch. 1009 u. 1010.
- 1, 4-Dibenzoyl-2, 5-benzoldicarbonsäure:** Darst. aus Pyromellithsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid, Eig., Zus., Trennung von der gleichzeitig entstehenden 1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure, Kondensation zu linearem Diphthaloylbenzol. E. Philippi. 632 u. f.
- 1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure:** Darst. aus Pyromellithsäureanhydrid durch Kondensation mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Eig., Zus., Trennung von der gleichzeitig entstehenden 1, 4-Dibenzoyl-2, 5-benzoldicarbonsäure, Eig., Zus., Überführung in Diphthaloylbenzol. E. Philippi. 632 u. f.
- 1, 2-Dibromäthan:** Dargestellt zur Identifizierung des Äthylens, Zus. K. Hopfgartner. 546.
- 2, 6-Dibromanthrachinon:** Entstehung desselben aus 2, 6-Dibromanthrachinon-1, 5-bis-diazoniumsulfat beim Kochen mit Alkohol, Eig., Zus. R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1055.
- Dibromoxyhydrochinon:** Entstehung desselben beim Bromieren der Bromoxyhydrochinoncarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 789 u. 790.
- Dibromphloroglucin:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von Brom auf Phloroglucincarbonsäure, Eig., Zus., Triacetylderivat. F. v. Hemmelmayr. 777—779.
- Dibrompyrogallol:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von Brom auf Brompyrogallolcarbonsäure, Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 784.
- Dibromtetramethylorcin:** Darst. aus Tetramethylorcin, Eig., Zus., Krystallform, Zersetzung desselben mittels Kali, Entstehung von Fumarsäure, Diisopropylketon, sowie der Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  hierbei. J. Herzig u. F. Wenzel. 474—484.
- $\alpha$ -Dichloraceton:** Überführung durch Einwirkung von Semicarbazid in wässrig-alkoholischer Lösung in das  $\alpha$ -Dichloracetonsemicarbazon. G. Knöpfer. 765.
- Diisopropylketon:** Entstehung desselben neben Fumarsäure und der Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  bei der Zersetzung des Dibromtetramethylorcins und Kali, Zus. J. Herzig u. F. Wenzel. 476 u. f.



- 1, 5-Dijod-2, 6-dimethylantrachinon:** Darst. aus dem 1, 5-Diamino-2, 6-dimethylantrachinon, Eig., Zus. Chr. Seer. 161.
- 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-Dianthrachinonyl:** Darst. aus 1-Jod-2-methoxyanthrachinon, Eig., Zus., Überführung in 2, 2'-Dioxy-1, 1'-Dianthrachinonyl und in Flavanthren. E. Benesch. 452 u. f.
- 2, 2'-Dimethoxy-3, 3'-Dianthrachinonyl:** Darst. aus dem 3-Jod-2-methoxyanthrachinon, Eig., Zus. E. Benesch. 453.
- Dimethyläther des Orcins:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von Diazomethan auf Orcin, wie auch bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat in wässriger Lösung. J. Herzig u. Br. Erthal. 502.
- des Pinakons: Darst., Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Borsäureanhydrid in Pinakolin. J. Lindner. 409 u. f.
- Dimethylamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 360.
- p-Dimethylaminobenzaldehyd:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon, Überführung des Semicarbazons durch Einwirkung von Hydrazin in das Azin, Überführung des Aldehyds durch Einwirkung eines Gemenges von Semicarbazid und Hydrazin in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 760.
- 2, 6-Dimethylantracen:** Entstehung desselben aus *m*-Xylyltolylketon durch Wasserabspaltung, Eig., Zus., Oxydation zum 2, 6-Dimethylantrachinon. Chr. Seer. 157 u. f.
- 2, 6-Dimethylantrachinon:** Entstehung desselben aus *m*-Toluylsäurechlorid durch Einwirkung von Aluminiumchlorid, Eig., Zus., Entstehung aus 2, 6-Dimethylantracen durch Oxydation. Chr. Seer. 154 u. f.
- Oxydation zur Anthrachinon-2, 6-dicarbonsäure. Chr. Seer. 163.
- 2, 6-Dimethyl-1, 5-dianthrachinonylaminoanthrachinon:** Darst. aus 1, 5-Diamino-2, 6-dimethylantrachinon durch Einwirkung von 1-Jodanthrachinon. Eig., Zus. Chr. Seer. 162.
- Dimethylisopropylcarbinol:** Darst. aus Methylisopropylketon und Magnesiummethyljodid, Eig., Überführung durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in das Tetramethyläthylen. J. Lindner. 419—421.
- Bz, Bz'-Dimethylpyranthron:** Darst. aus dem 2, 2'-Diäthyl-1, 1'-dianthrachinonyl, Eig., Zus. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 697 u. f.
- 2, 6-Di-[ $\alpha$ -naphthoyl]-anthrachinon:** Darst. aus Anthrachinon-2, 6-dicarbonsäurechlorid, Naphthalin und Aluminiumchlorid, Eig., Zus. Chr. Seer. 165 u. 166.
- m*-Dinitrobenzol:** Lösungsgewicht desselben mit Fluoren. R. Kremann. 613.
- o*-Dinitrobenzol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Fluoren. R. Kremann. 612.
- p*-Dinitrobenzol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Fluoren. R. Kremann. 613.
- 5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure:** Entstehung des 3, 4, 5-Trinitroveratrols aus derselben durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure. A. Klemenc. 458—459.



- 1, 5-Dinitro-2, 6-dimethylantrachinon:** Darst. durch Nitrierung des 2, 6-Dimethylantrachinons, Eig., Zus., Reduktion zum 1, 5-Diamino-2, 6-Dimethylantrachinon. Chr. Seer. 158 u. f.
- Dinitro- $\alpha$ -naphthylphenyloxamid:** Darst. aus  $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid durch Nitrierung, Eig., Zus., Verseifung zu *o*-Nitranilin, *p*-Nitranilin und 4-Nitro-1-Naphthylamin. H. Suida. 213 u. f.
- 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure:** Nachweis durch Messung des Gleichgewichtszustandes zwischen Kohlenwasserstoff und Säure in alkoholischer Lösung, daß 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Phenanthren, Fluoren und Reten Verbindungen im Verhältnis 2 Säure : 1 Kohlenwasserstoff, wie auch Verbindungen im Verhältnis 1 Säure : 1 Kohlenwasserstoff liefern, Darst., Eig. und Zus. dieser zweiten Gruppe von Verbindungen. O. Morgenstern. 711 u. f.
- 2, 4-Dinitrophenol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Fluoren. R. Kremann. 617.
- 1, 2, 4-Dinitrotoluol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Fluoren. R. Kremann. 614.
- Diopsid, künstlicher:** Anwendung desselben in geschmolzenem Zustande für Viskositätsmessungen. C. Doelter u. H. Sirk. 644 u. f.
- 2, 7-Dioxyanthrachinon:** Beizfärbevermögen desselben. G. v. Georgievics. 337.
- 1, 6-Dioxyanthrachinon:** Beizfärbevermögen desselben. G. v. Georgievics. 337 u. f.
- 1, 7-Dioxyanthrachinon:** Beizfärbevermögen desselben. G. v. Georgievics. 337.
- 2, 2'-Dioxy-1, 1'-Dianthrachinonyl:** Darst. aus dem 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-Dianthrachinonyl, Eig., Zus., Überführung in Flavanthren. E. Benesch. 453 u. f.
- Pz-Dioxy-2, 3-pyrazino-1-aminoanthrachinon (Pz-Dioxy-1-amino-2, 3-anthrachinoxalinchinon):** Darst. aus 1, 2, 3-Triaminoanthrachinon und Oxalsäure, Eig., Zus. R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1045 u. 1046.
- p*-Dioxyterephthalsäure:** Entstehung bei der Oxydation der Diacetylhomoxysalicylsäure. Identifizierung durch die Darstellung des Diäthylesters. H. Schmid. 441 u. f.
- p*-Dioxyterephthalsäurediäthylester:** Dargestellt zur Identifizierung der Säure, Zus. H. Schmid. 443 u. 444.
- Pz-Diphenyl-2, 3-pyrazino-1-aminoanthrachinon (Pz-Diphenyl-1-amino-2, 3-anthrachinoxalinchinon):** Darst. aus 1, 2, 3-Triaminoanthrachinon und Benzil, Eig., Zus. R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1046 u. 1047.
- Diphtaloylbenzol, lineares:** Entstehung desselben aus der 1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure und aus der 1, 4-Dibenzoyl-2, 5-benzoldicarbonsäure, Eig., Zus. E. Philippi. 635.
- Diphtaloylmethylcarbazon:** Darst. aus der Methylcarbazoniphtaloylsäure, Eig., Zus. F. Ehrenreich. 1113.

- Diprim-2,6-Dibrom-anthrachinon-1,5-bis-diazoniumsulfat:** Darst. aus 2,6-Dibrom-1,5-diamino-anthrachinon durch Diazotierung, Eig., Zus., Überführung in das Anthrachinon-2.1,6.5-bis-chinondiazid sowie in das 2.6-Dibromanthrachinon. R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1053 u. f.
- 2,2'-Di-*i*-propyl-1,1'-dianthrachinonyl:** Darst. aus dem 1-Jod-2-*i*-propyl-anthrachinon, Eig., Zus. R. Scholl, J. Potschiwuscheg und J. Lenko. 709.
- 2,2'-Di-*n*-propyl-1,1'-dianthrachinonyl:** Darst. aus 1-Jod-2-*n*-propylanthrachinon, Eig., Zus., Überführung in das *Bz, Bz'*-Diäthylpyranthron. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 703 u. f.
- Dipropylketon:** Überführung durch Einwirkung von Natriumamid und Jodäthyl in das Triäthylacetone (Diäthylmethylpropylketon). E. Zerner. 678 u. f.
- Disilbersalz der 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure:** Darst., Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Jodmethyl in den 6-Nitrohemipin-1-anilsäuremethylester. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 393—395.
- der 6-Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure: Darst., Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Jodmethyl in den 6-Nitrohemipin-2-anilsäuremethylester. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 383 u. 384.
- der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure: Dargestellt zur Identifizierung, Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 400.
- Disulfid aus der *p*-Methoxylsulfhydrylzimtsäure:** Entstehung desselben durch Luftoxydation der *p*-Methoxylsulfhydrylzimtsäure, Eig., Zus. E. Butscher. 17 u. 18.

## E.

- Elektrolyte:** Einfluß derselben auf die Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion. A. Skrabal. 168 u. f.
- Einfluß derselben auf die Geschwindigkeit der Hypobromitreaktion. A. Skrabal. 185 u. f.
- Elektromotorisches Verhalten** der ternären Legierungen von Silber, Zink und Blei. R. Kremann u. F. Hofmeier. 597 u. f.
- Entladungen, stille, elektrische:** Einwirkung derselben auf ruhende Stickstoffsauerstoffgemische, Nachweis, daß hierbei ein hoher Anteil des Stickstoffes oxydiert wird. V. Ehrlich u. F. Russ. 917 u. f.
- Ergosterinartiger Körper ( $C_{26}H_{40}O + H_2O$ ):** Isolierung desselben aus dem Fliegenpilz, Eig., Zus., Drehungsvermögen, Acetylderivat. J. Zellner. 134 u. f.
- Essigsäure:** Ausschließliche Entstehung derselben bei der Einwirkung von Bromlauge auf das Pinakon und bei der Oxydation des Pinakons mit Permanganat. J. Lindner. 423 u. 424.



**Essigsäure:** Verteilung derselben zwischen Wasser und Schafwolle. G. v. Georgievics und A. Pollak. 663.

— wasserfreie: Leitvermögen der Lösungen von Kaliumacetat wie auch von Natriumacetat in wasserfreier Essigsäure. K. Hopfgartner. 528.

— wasserfreie: Elektrolyse des Natriumacetats sowie des Kaliumacetats, gelöst in wasserfreier Essigsäure, siehe unter Natriumacetat und unter Kaliumacetat.

**Essigsäureanhydrid:** Nachweis, daß ein geringer Anhydridgehalt der verwendeten Essigsäure auf den Verlauf der Elektrolyse der Lösungen des Natriumacetats in wasserfreier Essigsäure ohne Einfluß ist. K. Hopfgartner. 531.

## F.

**Fällungsanalysen:** Ausführung derselben mit besonders kleinen Flüssigkeitsmengen mit Hilfe einer besonders konstruierten Bürette. F. Pilch. 29.

**Fällungsröhrchen:** Anwendung desselben bei der quantitativen Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. J. Donau. 1120 u. f.

**Filterschälchen:** Zur Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. J. Donau. 31 u. f.

— Anwendung desselben für die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. J. Donau. 1116 u. f.

**Flavanthren:** Entstehung desselben aus dem 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-Dianthrachinonyl und aus dem 2, 2-Dioxy-1, 1'-Dianthrachinonyl durch Einwirkung von Ammoniak. E. Benesch. 454 u. f.

**Fliegenpilz (*Amanita muscaria* L.):** Neuerliche Isolierung eines ergosterinartigen Körpers  $C_{26}H_{40} + H_2O$ , eines Zerebrins (Zerebrosids) und von Chitin aus demselben. J. Zellner. 133 u. f.

**Fluoren:** Nachweis durch Messung des Gleichgewichtszustandes zwischen Fluoren und 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure in alkoholischer Lösung, da sowohl eine Verbindung von 2 Mol Säure : 1 Mol Fluoren als auch eine Verbindung von 1 Mol Säure : 1 Mol Fluoren existiert; Darst., Eig. und Zus. dieser letzteren Verbindung. O. Morgenstern. 726 u. f.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *o*-Dinitrobenzol. R. Kremann. 612.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *m*-Dinitrobenzol. R. Kremann. 613.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Dinitrobenzol. R. Kremann. 613.

— Lösungsgleichgewicht von Pikrinsäure und demselben. R. Kremann. 614.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 1, 2, 4-Dinitrotoluol. R. Kremann. 614.



**Fluoren:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 1, 3, 5-Trinitrobenzol. R. Kremann. 615.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Trinitrotoluol. R. Kremann. 616.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 2, 4-Dinitrophenol. R. Kremann. 617.

**Formaldehyd:** Bildung desselben durch Photosynthese, Kondensation desselben zu Zuckerarten durch Ätzkali. J. Stoklasa u. W. Zdobnický. 65.

**Fumarsäure:** Entstehung derselben aus Dibromtetramethylorcin durch Zersetzung mit Kali, Zus., Überführung in den Methylester. J. Herzig u. F. Wenzel. 479.

**Fumarsäuremethylester:** Dargestellt zur Identifizierung, Zus., Eig. J. Herzig u. F. Wenzel. 479 u. 480.

**Furfurol:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon, Passivität des Semicarbazons gegen überschüssiges Hydrazin. Überführung des Aldehyds durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 778.

## G.

**Gallussäure:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 372.

— Verhalten der wässrigen Lösung derselben wie auch ihrer Bromsubstitutionsprodukte bei Siedehitze. F. v. Hemmelmäyr. 790 u. 791.

**Geschwindigkeitskonstante** der Hypojoditreaktion, absoluter Wert derselben. A. Skrabal. 180 u. f.

— der Hypobromitreaktion, absoluter Wert derselben. A. Skrabal. 190 u. f.

**Glukosamin,** salzsaures, Gewinnung desselben aus der chitinartigen Substanz des Fliegenpilzes, Zus., J. Zellner. 141.

— salzsaures, Gewinnung desselben aus der chitinartigen Substanz des Schwefelkopfes, sowie des Weizenbrandes, Zus., J. Zellner. 1062 u. 1073.

**Glukuronsäure:** Entstehung derselben aus Dextrose durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in neutraler Lösung, Identifizierung durch das *p*-Bromphenylhydrazinderivat und durch Oxydation zur Zuckersäure. A. Jolles. 625 u. f.

**Graphitbildung:** Nachweis, daß die an der Grenze von Südböhmen und Niederösterreich vorkommende Ackerkreide aus Resten von Tongefäßen und Ziegelsteinen unter Graphitbildung entstanden ist. W. Heinisch. 230 u. f.

## H.

- Hemipinsäure:** Überführung in Methylnorhemipinsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 384 u. 385.
- Entstehung von 3, 4, 5-Trinitroveratrol bei der Nitrierung der Hemipinsäure mit rauchender Salpetersäure. A. Klemenc. 457 u. f.
- Hexaäthylaceton:** Darst. aus Pentaäthylaceton, Eig., Zus., Reduktion zum Hexaäthylisopropylalkohol. E. Zerner. 684 u. f.
- Hexaäthylisopropylalkohol:** Darst. durch Reduktion des Hexaäthylacetons, Eig., Zus. E. Zerner. 684 u. 685.
- Hexamethyläthylendiammoniumhydroxyd:** Darst. ausgehend aus Äthylen-diamin, kapillarer Aufstieg desselben, Überführung in das Tetramethyläthylendiamin. Zd. H. Skraup und E. Philippi. 363—365.
- Hexamethyläthylendiammoniumjodid:** Darst., Eig., Zus., Überführung in das zugehörige Ammoniumhydroxyd. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 363 u. 364.
- Hexamethylphloroglucin:** Entstehung desselben neben Pentamethylphloroglucin bei der Einwirkung von wässerigem Kali und Jodmethyl auf Tetramethylphloroglucin. J. Herzig u. Br. Erthal. 496.
- Überführung durch Einwirkung von Magnesiumjodmethyl in den Körper  $C_{15}H_{30}O_3$ . J. Herzig u. Br. Erthal. 505 u. 506.
- 1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexaoxyanthrachinon:** Vergleich der färbenden Eigenschaften desselben mit denen des Anthragallols. G. v. Georgievics. 333 u. f.
- Homooxysalicylsäure:** Darst. aus Toluhydrochinon, Diacetylderivat, Ermittlung der Struktur der Homooxysalicylsäure als 1-Methyl-4-Methylsäurephendiol-2, 5 durch Oxydation des Diacetylderivates zur *p*-Dioxyterephthalsäure. H. Schmid. 440 u. f.
- Hyazinth:** Einwirkung von Kathodenstrahlen auf denselben. C. Doelter. 311.
- Hydrazinhydrat:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 359.
- Hydrochinon:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 369 u. 370.
- Überführung durch Einwirkung von wässerigem Kali und Jodmethyl in Hydrochinondimethyläther. J. Herzig u. Br. Erthal. 500.
- Hydrochinoncarbonsäure:** Gewinnung derselben, ausgehend vom Diacetyl-toluhydrochinon, Eig., Zus. H. Schmid. 438 u. 439.
- Hydrochinondimethyläther:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von wässerigem Kali und Jodmethyl auf Hydrochinon, Eig., Zus. J. Herzig u. Br. Erthal. 500.
- Hydroxylamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 359.
- 2-Hydroxylaminoanthrachinon:** Darst. aus 2-Nitroanthrachinon, Eig. R. Scholl u. F. Eberle. 1038 u. 1039.



**Hydroxylion:** Kinetik der Jodatbildung aus Hydroxylion und Trijodion siehe unter Jodatbildung.

**Hypholoma fasciculare** Hud. s. siehe unter Schwefelkopf.

**Hypobromitreaktion:** Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes derselben. A. Skrabal. 185 u. f.

**Hypobromitreaktion:** Temperaturkoeffizient und absoluter Wert der Geschwindigkeitskonstante derselben. A. Skrabal. 190 u. f.

— Vergleich der Geschwindigkeit derselben mit der Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion. A. Skrabal. 193 u. f.

**Hypoioditreaktion:** Aufstellung eines Zeitgesetzes, mit Hilfe dessen sich die Geschwindigkeit der Jodatbildung in den aus Alkali und Jod oder aus Alkali, Jod und Jodkalium bereiteten Hypoioditlaugen für den ganzen zugänglichen Konzentrationsbereich sehr genau vorausberechnen läßt. A. Skrabal. 168 u. f.

— Nachweis, daß Elektrolyte diese Reaktion beschleunigen, die Beschleunigung aber eine weit geringere ist als bei der analogen Hypobromitreaktion. A. Skrabal. 168 u. f.

— Temperaturkoeffizient und absoluter Wert der Geschwindigkeitskonstante derselben. A. Skrabal. 180 u. f.

## I.

**2.3-( $\alpha$ ,  $\beta$ )-Indazino-1- oder -4-amino-anthrachinon ( $\alpha$ ,  $\beta$ -Indo-1- oder -4-amino-2, 3-anthrachinon-azin):** Darst. aus Isatin und 1, 2, 3-Triamino-anthrachinon, Eig., Zus. R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1050 u. 1051.

**Isatin:** Überführung desselben durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid in das 3-Methyldioxindol. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 911 u. f.

**Isoamylamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 360.

**Isochinidin:** siehe unter *i*-Chinidin.

**Isocinchonidin:** siehe unter *i*-Cinchonidin.

**Isoconchinin:** siehe unter *i*-Chinidin.

## J.

**1-Jod-2-äthylanthrachinon:** Darst. aus dem 1-Amino-2-äthylanthrachinon, Eig., Zus., Überführung in das 2-2'-Diäthyl-1-1'-dianthrachinonyl. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 695 u. f.

**Jodatbildung:** Kinetik der Jodatbildung aus Trijodion und Hydroxylion: Nachweis, daß die Jodatbildung durch Hydroxylion beschleunigt und durch Jodion verzögert wird, daß Elektrolyte hemmend und Temperaturerhöhung außerordentlich fördernd auf die Jodatbildung wirken. Aufstellung zweier Zeitgesetze, von denen das eine für große, das zweite für kleine Geschwindigkeiten Gültigkeit hat. A. Skrabal. 821 u. f.



**Jodhydrat des *i*-Chinidins:** Darst., Eig. und Zus. desselben. M. Pfannl. 247.

— des *i*-Cinchonidins: Darst., Eig., Zus. desselben. F. Paneth. 271 u. f.

— des Conchinins: Löslichkeit desselben. M. Pfannl. 250.

— des Isoconchinins: Löslichkeit desselben. M. Pfannl. 250.

**Jod-Hypoioditgleichgewicht:** Ermittlung der Konstante desselben aus Geschwindigkeitskoeffizienten nach einem im Prinzip neuen Verfahren. A. Skrabal. 887 u. f.

**Jod-Jodatgleichgewicht:** Ermittlung der Konstante desselben aus Geschwindigkeitskoeffizienten nach einem im Prinzip neuen Verfahren. A. Skrabal. 878 u. f.

**1-Jod-2-methoxyanthrachinon:** Darst. aus 1-Amino-2-methoxyanthrachinon, Eig., Zus., Überführung in 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-Dianthrachinonyl. E. Benesch. 451—453.

**3-Jod-2-methoxyanthrachinon:** Darst. aus 3-Amino-2-methoxyanthrachinon, Eig., Zus., Überführung in das 2, 2'-Methoxy-3, 3'-Dianthrachinonyl. E. Benesch. 452 u. 453.

**Jodometrie:** Ausführung derselben mit besonders kleinen Flüssigkeitsmengen mit Hilfe einer besonders konstruierten Bürette. F. Pilch. 28.

**1-Jod-2-*n*-propylanthrachinon:** Darst. aus dem Aminokörper, Eig., Zus., Überführung in das 2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl. R. Scholl, J. Potschiwatscheg u. J. Lenko. 703.

**1-Jod-2-*i*-propylanthrachinon:** Darst. aus dem Aminokörper, Eig., Zus., Überführung in das 2, 2'-Di-*i*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl. R. Scholl, J. Potschiwatscheg u. J. Lenko. 708 u. 709.

## K.

**Kaliumacetat:** Leitvermögen der Lösung desselben in wasserfreier Essigsäure. K. Hopfgartner. 528.

— Elektrolyse desselben, gelöst in wasserfreier Essigsäure, Entstehung von Wasserstoff, Äthan, Äthylen, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Methylacetat hierbei, Einfluß von Temperatur, Konzentration und Stromdichte auf den Verlauf der Elektrolyse. K. Hopfgartner. 531 u. f.

**Kaliumsalz der Oxanilid-*o*-carbonsäure:** Darst., Eig., Zus. H. Suida. 203 u. 204.

**Kalk:** Trennung desselben von Magnesia unter Anwendung von Anilin, von Pyridin und von Chinolin. E. Murmann. 105 u. f.

**Kalksalz der Oxanilid-*o*-carbonsäure:** Darst., Eig., Zus. H. Suida. 205.

**Kammgarn:** Färbungsversuche mit Pikrinsäure. G. v. Georgievics. 320.

**Kapillarer Aufstieg von Aminen, Phenolen und aromatischen Oxysäuren.** Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 359—372.

**Kathodenstrahlen:** Einwirkung derselben auf Steinsalz, Sylvin, Korund, Hyazinth, Zirkon, Rubin, Topas, Kunzit. C. Doelter. 302 u. f.

**Körper  $C_{12}H_{18}O_3$ :** Entstehung desselben aus dem Monobrompentamethylorcin bei der Einwirkung von Alkalien, Eig., Zus. J. Herzig u. F. Wenzel. 488 u. 489.

—  $C_{13}H_{22}O_2$ : Entstehung desselben aus Magnesiumjodmethyl und Pentamethylphloroglucinmethyläther, Eig., Zus. J. Herzig u. Br. Erthal. 507 u. 508.

—  $C_{15}H_{30}O_3$ : Entstehung desselben aus Magnesiummethyljodid und Hexamethylphloroglucin, Eig., Zus. J. Herzig u. Br. Erthal. 505 bis 507.

—  $C_{30}H_{24}O_6N_6$ : Entstehung desselben bei der Darstellung von *p*-Amino-oxanilid als Nebenprodukt, Eig., Zus., Verseifung. H. Suida. 210 u. f.

—  $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ : Entstehung bei der Darstellung des *m*-Oxyoxanilids aus Oxanilsäureester und *m*-Amidophenol, Eig., Zus., Verseifung zu Anilin, *m*-Amidophenol und Oxalsäure. H. Suida. 216 u. f.

—  $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ : Acetylierung desselben. H. Suida. 220.

**Kohlendioxyd:** Entstehung desselben neben Wasserstoff, Äthan, Äthylen, Sauerstoff und Methylacetat bei der Elektrolyse der Lösungen von Natriumacetat und von Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure. K. Hopfgartner. 528 u. f.

— Entstehung desselben neben Wasserstoff, Sauerstoff, Äthylen, Butan, Butylenen und Propionsäureäthylester bei der Elektrolyse der Lösungen von Natriumpropionat in wasserfreier Propionsäure. K. Hopfgartner. 543 u. f.

— Entstehung desselben neben Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff bei der Elektrolyse der Lösung von Natriumformiat in Ameisensäure. K. Hopfgartner. 554 u. f.

**Kohlenoxyd:** Entstehung desselben neben Kohlendioxyd, Wasserstoff und Sauerstoff bei der Elektrolyse der Lösung des Natriumformiates in Ameisensäure. K. Hopfgartner. 554.

**Kohlenhydrate:** Photochemische Synthese derselben aus Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff in Anwesenheit von Kaliumhydroxyd, in Abwesenheit von Chlorophyll. J. Stoklasa u. W. Zdobnický. 53 u. f.

**Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff:** Photochemische Synthese von Kohlenhydraten aus Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid in Anwesenheit von Kaliumhydroxyd, in Abwesenheit von Chlorophyll. J. Stoklasa u. W. Zdobnický. 53 u. f.

**Korund:** Einwirkung von Kathodenstrahlen auf denselben. C. Doelter. 310 u. 311.

**Krystallform des Dibromtetramethylorcins.** V. v. Lang. 475 u. 476.

— des Monobrompentamethylorcins. V. v. Lang. 487 u. 488.

**Kunzit:** Einwirkung von Kathodenstrahlen auf denselben. C. Doelter. 312 u. 313.

**Kynursäure (Oxalylanthranilsäure):** Entstehung bei der Verseifung der Oxanilid-*o*-carbonsäure neben reinem Anilin, Zus. H. Suida. 206 u. 207.



## L.

**Lakton** der 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäure: Darst. aus der 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure durch Reduktion, Eig., Zus., Überführung durch weitere Reduktion in die 4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure. R. Scholl u. W. Tritsch. 1005 u. f.

**Legierungen**, ternäre: von Silber, Zink und Blei, elektromotorisches Verhalten derselben. R. Kremann u. F. Hofmeier. 597 u. f.

## M.

**Magnesia**: Trennung derselben von Kalk unter Anwendung von Anilin, von Pyridin und von Chinolin. E. Murmann. 105 u. f.

**Maßanalytische Versuche** mit kleinen Flüssigkeitsmengen mit Hilfe einer besonders konstruierten Bürette. F. Pilch. 21 u. f.

**2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure**: Darst. aus  $\beta$ -Methylnaphthalin, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid, Eig., Zus. R. Scholl u. W. Tritsch. 1003 u. f.

**4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure**: Darst. aus  $\alpha$ -Methylnaphthalin, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid, Eig., Zus., Reduktion zum Lakton der 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäure und zur 4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure, Kondensation der 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure zum 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon. R. Scholl u. W. Tritsch. 1005 u. f.

**4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure**: Darst. durch Reduktion der 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure sowie durch Reduktion des Laktons der 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäure, Eig., Zus. R. Scholl u. W. Tritsch. 1007 u. f.

**2-Methoxyanthrachinon**: Darst., Überführung durch Nitrierung in 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon und 3-Nitro-2-methoxyanthrachinon. E. Benesch. 450.

**p-Methoxybenzyliden- $\gamma$ -Phenylrhodanin**: Spaltung desselben durch Barythydrat in Phenylsenföl und p-Methoxysulphydrylzimtsäure. E. Butscher. 17 u. 18.

**Methoxybenzylsulphydrylzimtsäure**: Darst. aus der Methoxysulphydrylzimtsäure durch Einwirkung von Benzylchlorid bei Gegenwart von Alkali, Eig., Zus. E. Butscher. 18 u. 19.

**p-Methoxysulphydrylzimtsäure**: Entstehung derselben durch Einwirkung von Barythydrat auf das p-Methoxybenzyliden- $\gamma$ -Phenylrhodanin, Übergang in das Disulfid  $C_{20}H_{18}O_6S_2$  durch Oxydation durch den Luft-sauerstoff, Benzylderivat. E. Butscher. 17—19.



**Methylacetat:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von Borsäureanhydrid auf das Acetat des Pinakonmonomethyläthers neben Pinakolin, Zus. J. Lindner. 416 u. 417.

- Entstehung desselben neben Wasserstoff, Kohlendioxyd, Äthan, Äthylen und Sauerstoff bei der Elektrolyse der Lösungen von Natriumacetat wie auch von Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure. K. Hopfgartner. 528 u. f.

**Methyläther des Tetraäthylphloroglucins:** Darst. aus Tetraäthylphloroglucin durch Einwirkung von wässerigem Kali und Jodmethyl sowie von Diazomethan, Eig., Zus. J. Herzig u. Br. Erthal. 496 u. 497.

- des 1-Methyl-3-Benzylidioxindols: Darst. aus 3-Benzylidioxindol, Eig., Zus. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 911.

- des 1-Methyl-3-Methyl-5-Bromdioxindols: Darst. aus 3-Methyl-5-Bromdioxindol durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat, Eig., Zus. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 915 u. 916.

- des 1-Methyl-3-Methyldioxindols: Darst., Eig., Zus. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 912 u. 913.

- des 1-Methyl-3-Phenyldioxindols: Darst. aus 3-Phenyldioxindol durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat, Eig., Zus. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 909 u. 910.

- des Trimethylresorcins: Entstehung desselben bei der Einwirkung von wässerigem Kali und Jodmethyl auf Resorcin, Eig., Zus. J. Herzig u. Br. Erthal. 500.

**Methylamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 360.

**Methylanilin:** Entstehung desselben bei der Einwirkung von Anilin auf Nitrohemipinsäure neben 6-Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 380 u. 381.

**3-Methyl-1,2-benzanthrachinon:** Darst. aus 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure, Eig., Zus., Überführung in das 1, 2, 1', 2'-Dibenzanthraflavon, Überführung in das 3-Methyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon und in das 3-Bromomethyl-1,2-benzanthrachinon. R. Scholl u. W. Tritsch. 1008 u. f.

**Methylbenzoat:** Entstehung desselben aus Äthylbenzoat durch Einwirkung von Natriummethylat. T. Komnenos. 87 u. 88.

**3-Methyl-5-Bromdioxindol:** Entstehung aus 3-Methyldioxindol durch Einwirkung von Brom, Eig., Zus., Bildung aus 5-Bromisatin und Magnesiummethyljodid, Überführung durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat in den Methyläther des 1-Methyl-3-Methyl-5-Bromdioxindols. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 913 u. f.

**Methylcarbazol:** Darst., Überführung durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid und  $\text{AlCl}_3$  in Methylcarbazolmonophthaloylsäure und Methylcarbazoldiphthaloylsäure. F. Ehrenreich. 1104 u. f.

**Methylcarbazoldiphthaloylsäure:** Darst. aus Methylcarbazol, Phthalsäureanhydrid und  $\text{AlCl}_3$ , Eig., Zus., Silbersalz, Dimethylester, Überführung in das Diphthaloylmethylcarbazol. F. Ehrenreich. 1104 u. 1105, 1111 u. f.

- Methylcarbazonldiphthaloylsäuredimethylester:** Darst. aus dem Silbersalz und Jodmethyl, Eig., Zus. F. Ehrenreich. 1112 u. 1113.
- Methylcarbazonmonophthaloylsäure:** Darst. aus Methylcarbazon, Phthalsäureanhydrid und  $\text{AlCl}_3$ , Eig., Zus., Struktur der Säure, Methylester, Silbersalz. F. Ehrenreich. 1104 u. f.
- Methylcarbazonmonophthaloylsäuremethylester:** Darst. aus dem Chlorid und aus dem Silbersalz, Eig., Zus. F. Ehrenreich. 1110.
- 3-Methyl-1, 2-dibenzanthrachinon:** Überführung in das Pentabrom-3-methyl-1, 2-dibenzanthrachinon. R. Scholl und W. Tritsch. 1013.
- 3-Methyl-O, N-dihydro-2, 9(N)-indoloanthron:** Darst. aus 3-Methyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon durch Einwirkung von Phenylhydrazin, Eig., Zus., Überführung in das 3-Methyl-2, 9(N)-indoloanthron. R. Scholl und W. Tritsch. 1014 u. f.
- 3-Methyldioxindol:** Darst. aus Isatin und Magnesiummethyljodid, Eig., Zus., Diacetat, Überführung durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat in den Methyläther des 1-Methyl-3-Methyldioxindols, von Brom in das 3-Methyl-5-Bromdioxindol. M. Kohn u. A. Osterseizer. 911 u. f.
- Methylester der Brompyrogallolcarbonsäure:** Darst., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 782 u. 783.
- der Palmitinsäure: Darst. zur Identifizierung, Zus. M. Simon. 103.
- der Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ : Darst., Eig., Zus. J. Herzig u. F. Wenzel. 482.
- Methylestersäure der Bernsteinsäure:** Entstehung derselben neben Bernsteinsäure bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Alkylsuccinat, Eig., Zus. T. Komnenos. 77 u. f.
- Methylglyoxaldisemicarbazon** (Brenztraubensäurealdehyddisemicarbazon): Entstehung aus dem Semicarbazon des  $\alpha$ -Dichloracetons beim Kochen mit Wasser, Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das Methylglyoxalphenylosazon. G. Knöpfer. 766 u. f.
- Methylglyoxaldisemicarbazon:** Entstehung aus dem Methylglyoxalphenylosazon durch Einwirkung von Semicarbazid. G. Knöpfer. 767.
- Methylglyoxalphenylosazon:** Entstehung aus dem Methylglyoxaldisemicarbazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin sowie aus dem Dichloracetonsemicarbazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin, Rückverwandlung durch Einwirkung von Semicarbazid in das Methylglyoxaldisemicarbazon. G. Knöpfer. 767.
- 3-Methyl-2, 9(N)-indoloanthron:** Darst. aus dem 3-Methyl-O, N-dihydro-2, 9(N)-indoloanthron, Eig., Zus., Überführung in das Polymerisationsprodukt  $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$ . R. Scholl u. W. Tritsch. 1015 u. f.
- $\alpha$ -Methylnaphthalin:** Überführung desselben durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure. R. Scholl u. W. Tritsch. 1005 u. f.
- $\beta$ -Methylnaphthalin:** Überführung durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure. R. Scholl u. W. Tritsch. 1003 u. f.



- 3-Methyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon:** Darst. aus 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon, Eig., Zus., Reduktion zum 3-Methyl-O, N-dihydro-2, 9-(N)-indoloanthron. R. Scholl u. W. Tritsch. 1011 u. f.
- Methylnorhemipinsäure:** Darst. aus Hemipinsäure, Eig. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 384 u. 385.
- $\nu$ -Methylrhodanin:** Kondensation mit Alloxan zum  $\nu$ -Methylrhodanin- $\beta$ -Alloxan. E. Butscher. 14.
- $\nu$ -Methylrhodanin- $\beta$ -Alloxan:** Darst. aus  $\nu$ -Methylrhodanin und Alloxan, Eig., Zus. E. Butscher. 14.
- Mikrochemischer Nachweis verschiedener Alkaloide.** A. Bolland. 117 u. f.
- Mikrowage:** Nernst'sche kleine Modifikation derselben. J. Donau. 1115 u. 1116.
- Mineralien:** Ansichten über die Natur der Färbungen derselben. C. Doelter. 313 u. f.
- Monoacetylprodukt des Toluhydrochinons:** Darst., Eig., Zus. H. Schmid. 437.
- Monobrompentamethylorcin:** Darst., Eig., Zus., Krystallform, Zersetzung mit Alkalien, Entstehung des Körpers  $C_{12}H_{18}O_3$  hierbei. J. Herzig u. F. Wenzel. 484 u. f.
- Monomethyläther des Pinakons:** Darst., Eig., Zus., Überführung durch Einwirkung von Borsäureanhydrid in Pinakolin, Überführung in das Acetylderivat. J. Lindner. 409 u. f.
- Monosilbersalz der 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure:** Darst., Eig., Zus., Überführung in den Methylester. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 393 u. 394.

## N.

- Naphthalin:** Ermittlung der von feinverteiltem Naphthalin in wässriger Suspension aufgenommenen Pikrinsäuremenge. G. v. Georgievics. 323 und 324.
- 2, 3 (1', 2')-Naphthazino-1-oder-4-aminoanthrachinon (1', 2'-Napht-1-oder-4-amino-2, 3-anthrachinonazin):** Darst. aus 1, 2, 3-Triaminoanthrachinon und 1, 2-Naphthochinon, Eig., Zus. R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1047 u. f.
- 1, 5-Naphthylendiamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 368.
- 1, 8-Naphthylendiamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 368.
- $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid:** Überführung desselben durch Nitrierung in das Dinitro- $\alpha$ -naphthylphenyloxamid. H. Suida. 213.
- Natriumacetat:** Leitvermögen der Lösung desselben in wasserfreier Essigsäure. K. Hopfgartner. 528.



**Natriumacetat:** Entstehung von Wasserstoff, Kohlendioxyd, Sauerstoff, Äthan, Äthylen und Methylacetat bei der Elektrolyse der Lösungen des Natriumacetats in wasserfreier Essigsäure. K. Hopfgartner. 528 u. f.

**Natriumformiat:** Elektrolyse der Lösung desselben in wasserfreier Ameisensäure Entstehung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Wasserstoff hierbei, Einfluß von Temperatur, Konzentration und Stromdichte auf den Verlauf der Elektrolyse. J. Hopfgartner. 554 u. f.

**Natriumpropionat:** Elektrolyse der Lösung desselben in wasserfreier Propionsäure, Entstehung von Kohlendioxyd, Sauerstoff, Äthylen, Butan, Wasserstoff, Propionsäureäthylester und geringen Mengen von Butylenen hierbei, Einfluß von Konzentration, Temperatur und Stromdichte auf den Verlauf der Elektrolyse. K. Hopfgartner. 543 u. f.

**Niederschlagsmengen, kleine:** Über ein Filterschälchen zur Behandlung derselben. J. Donau. 31 u. f.

— kleine: Weitere Versuche über quantitative Behandlung derselben unter Anwendung der Mikrowage, des Filterschälchens und des Fällungsröhrchens. Bestimmung von Kalium, Ammonium, Magnesium, Barium, Strontium, Calcium, Aluminium, Chrom, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen, Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismut, Blei, Arsen, Antimon, Zinn, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure. J. Donau. 1115 bis 1139.

**Nikotinsäurechlorid:** Überführung durch Einwirkung von Toluol und Aluminiumchlorid in  $\beta$ -Tolylpyridylketon. O. Halla. 749.

— Überführung durch Einwirkung von Xylol und Aluminiumchlorid in  $\beta$ -*m*-Xylolpyridylketon. O. Halla. 751.

***o*-Nitranilin:** Entstehung desselben neben *p*-Nitranilin und 4-Nitro-1-naphthylamin bei der Verseifung des Dinitro- $\alpha$ -naphthylphenyloxamids. H. Suida. 214 u. f.

***p*-Nitranilin:** Entstehung desselben neben *o*-Nitranilin und 4-Nitro-1-naphthylamin bei der Verseifung des Dinitro- $\alpha$ -naphthylphenyloxamids. H. Suida. 214 u. f.

**1-Nitro-2-äthylanthrachinon:** Darst. aus 2-Äthylanthrachinon, Eig., Zus., Reduktion zum 1-Amino-2-äthylanthrachinon. R. Scholl. J. Potschwauscheg u. J. Lenko. 695.

***m*-Nitrobenzaldehyd:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon, Passivität des Semicarbazons gegen Hydrazin, Überführung des Aldehyds durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon (nebst Spuren des Azins). G. Knöpfer. 758 u. 759.

***o*-Nitrobenzaldehyd:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon, Passivität des Semicarbazons gegen Hydrazin, Überführung des Aldehyds durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 758.

**p-Nitrobenzaldehyd:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon, des Semicarbazons durch Einwirkung von Hydrazin in das Azin, Überführung des Aldehyds durch Einwirkung eines Gemenges von Semicarbazid und Hydrazin in Azin und Semicarbazon. G. Knöpfer. 759.

**6-Nitrohemipin-1-anilsäuremethylester:** Darst. aus dem Disilbersalz der 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure und Jodmethyl, Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 395.

**6-Nitrohemipin-2-anilsäuremethylester:** Darst. aus dem Disilbersalz der 6-Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure und Jodmethyl, Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 384.

**Nitrohemipinsäure:** Überführung durch Einwirkung von Anilin in die 6-Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 380 u. f.

**6-Nitrohemipinsäure:** Überführung in 6-Nitromethylnorhemipinsäure. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 386.

**1-Nitro-2-methoxyanthrachinon:** Darst. durch Nitrierung des Methoxyanthrachinons, Trennung vom 3-Nitro-2-Methoxyanthrachinon, Reduktion zum 1-Amino-2-methoxyanthrachinon. E. Benesch. 450 u. f.

**3-Nitro-2-methoxyanthrachinon:** Darst. durch Nitrierung von 2-Methoxyanthrachinon, Trennung vom 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon, Eig., Zus., Reduktion zum 3-Amino-2-methoxyanthrachinon. E. Benesch. 451.

**6-Nitromethylnorhemipinanil:** Darst. aus der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure, Eig., Zus., Entstehung aus dem Anilinsalz der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure sowie aus dem Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 395 u. 396.

**Nitromethylnorhemipinanil:** Überführung durch Acetylierung in Acetylnitromethylnorhemipinanil. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 399.

**Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure:** Überführung durch Acetylierung in das Acetylnitromethylnorhemipinanil. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 398 u. 399.

**6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure:** Darst. aus dem Anilinsalz der acetylierten und nicht acetylierten Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure, Eig., Zus., Ammoniumsalz, Monosilbersalz, Disilbersalz, Überführung in den 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester und in den 6-Nitrohemipin-1-anilsäuremethylester. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 391—395.

**6-Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure:** Überführung in das 6-Nitromethylnorhemipinanil. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 394 u. 395.

**6-Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure:** Darst. aus Nitrohemipinsäure durch Kochen mit Anilin, Eig., Zus., Disilbersalz. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 380 u. f.

**Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure:** Überführung derselben durch Acetylierung in Acetylnitromethylnorhemipinanil. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 397.



- Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure:** Entstehung aus Acetylnitromethylnorhemipinanil durch Verseifung mit Kali, Identifizierung durch das Silbersalz. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 400 u. 401.
- Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester:** Überführung in das 6-Nitromethylnorhemipinanil. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 396 u. 397.
- 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester:** Darst. aus dem Monosilbersalz der 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure und Jodmethyl, Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 394.
- 6-Nitromethylnorhemipinsäure:** Darst. aus Nitrohemipinsäure, Eig., Zus., Dimethylester, Überführung durch Acetylierung in Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 385—389.
- Nitromethylnorhemipinsäure:** Entstehung bei der Acetylierung der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure sowie der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure, Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 397 u. f.
- 6-Nitromethylnorhemipinsäuredimethylester:** Darst. aus dem Silbersalz und Jodmethyl, Eig., Zus. R. Wegscheider u. A. Klemenc. 387 u. 388.
- 4-Nitro-1-naphthylamin:** Entstehung desselben bei der Verseifung des Dinitro- $\alpha$ -naphthyloxamids. H. Suida. 215.
- 1-Nitro-2-*i*-propylanthrachinon:** Darst. aus dem 2-*i*-Propylanthrachinon, Eig., Zus., Reduktion zum Aminokörper. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 707 u. 708.
- 1-Nitro-2-*n*-propylanthrachinon:** Darst. aus 2-*n*-Propylanthrachinon durch Nitrierung, Eig., Zus., Reduktion zum Aminokörper. R. Scholl, R. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 702.
- Nitrose Gase:** Quantitative Bestimmung derselben. V. Ehrlich u. F. Russ. 930 u. f.
- Nitrosophenylharnstoff:** Überführung durch Einwirkung von Anilin in Phenylharnstoff. J. Haager. 1090.
- Überführung desselben durch Einwirkung von *p*-Toluidin in *p*-Tolylharnstoff durch Einwirkung von *m*-Xylidin in *m*-Xylhylharnstoff. J. Haager. 1091 u. 1092.
  - Überführung durch Einwirkung von Anilin in Diazoamidobenzol und Phenylharnstoff. J. Haager. 1092 u. 1093.
  - Überführung durch Einwirkung von *p*-Toluidin in Diazoamidobenzol-toluol und *p*-Tolylharnstoff. J. Haager. 1096 u. 1097.
  - Überführung desselben durch Einwirkung von Phenol in Benzolazophenol und Cyansäure. J. Haager. 1099 u. 1100.
  - Überführung durch Einwirkung von Resorcin in Benzolazoresorcin und Cyansäure. J. Haager. 1101.
- Nitroso-*m*-tolylharnstoff:** Überführung durch Einwirkung von *m*-Toluidin in Diazoamido-*m*-toluol. J. Haager. 1099.
- Nitroso-*p*-tolylharnstoff:** Überführung durch Einwirkung von Anilin in Diazoamidobenzoltoluol und Phenylharnstoff. J. Haager. 1097.



***p*-Nitrosotolylharnstoff:** Überführung durch Einwirkung von Resorcin in *p*-Toluolazoresorcin und Cyansäure. J. Haager. 1101 u. 1102.

## O.

**Octooxyanthrachinon:** Beizfärbevermögen desselben. G. v. Georgievics. 334 u. f.

— Darst. aus Rufigallol, Eig., Zus. Acetylderivat. G. v. Georgievics. 347 u. f.

— Überführung durch Zinkstaubdestillation in Anthracen. G. v. Georgievics. 350.

**Orcin:** Überführung desselben in Tetramethylorcin sowie in Pentamethylorcin. J. Herzig u. F. Wenzel. 470—474.

— Überführung durch Einwirkung von wässerigem Kali und Jodmethyl in Tetra- und Pentamethylorcin. J. Herzig u. Br. Erthal. 498 u. f.

— Überführung in den Dimethyläther durch Einwirkung von Diazomethan sowie durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat in wässriger Lösung. J. Herzig u. Br. Erthal. 502.

**Oxalsäure:** Verteilung derselben zwischen Wasser und Schafwolle. G. v. Georgievics u. A. Pollak. 662.

**Oxalylanthranilsäure** siehe unter Kynursäure.

**Oxanilid-*o*-carbonsäure:** Darst. aus Oxanilsäureester und Anthranilsäure, Eig., Zus., Ammonsalz, Kaliumsalz, Silbersalz, Kalksalz, Bariumsalz, Verseifung zu Anilin und Kynursäure. H. Suida. 201—207.

**Oxanilsäure:** Entstehung derselben bei der Verseifung des *p*-Phenylazo-oxanilids neben *p*-Aminoazobenzol. H. Suida. 208.

— Entstehung derselben neben Anilin, *p*-Phenylendiamin und *p*-Amino-oxanilsäure bei der Verseifung des *p*-Aminooxanilids. H. Suida. 212.

**Oxanilsäureester:** Überführung durch Einwirkung von *p*-Phenylendiamin in *p*-Aminooxanilid und den Körper  $C_{30}H_{24}O_6N_4$ . H. Suida. 210 u. f.

— Überführung durch Einwirkung von *p*-Amidoazobenzol in *p*-Phenylazooxanilid. H. Suida. 207 u. f.

— Überführung durch Einwirkung von Anthranilsäure in die Oxanilid-*o*-carbonsäure. H. Suida. 201 und 202.

— Kondensation mit *m*-Amidophenol zu *m*-Oxyoxanilid und dem Körper  $C_{56}H_{46}O_{10}N_8$ . H. Suida. 217.

***p*-Oxybenzaldehyd:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon und des Semicarbazons durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazin in das Azin, Überführung des Aldehyds durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 756.

***p*-Oxybenzoesäure:** Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 371.

**Oxyhydrochinoncarbonsäure:** Bariumsalz derselben, Überführung in die Bromoxyhydrochinoncarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 786 u. f.

***m*-Oxyoxanilid:** Darst. aus Oxanilsäureester und *m*-Amidophenol, Trennung von der gleichzeitig entstehenden Verbindung  $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ , Eig., Zus., Verseifung zu Oxanilsäure, *m*-Oxyoxanilsäure, Anilin und *m*-Amidophenol. H. Suida. 216 u. f.

**Oxysäuren** aromatische: Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 370—372.

**Ozon:** Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon, Umsetzung des Ozons mit dem gebildeten NO zu  $N_2O_5$ . V. Ehrlich u. F. Russ. 919 u. f.

— Quantitative Bestimmung desselben. V. Ehrlich u. F. Russ. 934 u. 935.

## P.

**Palmitinsäure:** Entstehung derselben bei der Destillation des Balanophorins im Vakuum wie auch bei der Kalischmelze des Balanophorins, Zus., Identifizierung durch Darst. und Analyse des Kalisalzes, des Barytsalzes, des Silbersalzes, des Methylesters und des Äthylesters. M. Simon. 94 u. f.

**Parkesieren:** Ein Beitrag zur Theorie desselben, Untersuchung des ternären Systems Silber-Zink-Blei. R. Kremann u. F. Hofmeier. 563 u. f.

**Pentaäthylaceton:** Darst. ausgehend vom Dipropylketon, Eig., Zus., Reduktion zum Pentaäthylisopropylalkohol. E. Zerner. 683 u. 684.

**Pentaäthylisopropylalkohol:** Darst. durch Reduktion von Pentaäthylaceton, Eig., Zus., Phenylurethan. E. Zerner. 683 u. 684.

**Pentaäthylphloroglucin:** Entstehung desselben neben dem Äthyläther des Pentaäthylphloroglucins bei der Einwirkung von wässerigem Kali und Jodäthyl auf Phloroglucin. J. Herzig u. Br. Erthal. 501.

**Pentabrom-3-methyl-1,2-dibenzanthrachinon:** Darst. aus 3-Methyl-1,2-dibenzanthrachinon, Eig., Zus. R. Scholl u. W. Tritsch. 1013.

**Pentamethylorcin:** Darst., Eig., Zus., Trennung vom Tetramethylorcin, Überführung in das Monobrompentamethylorcin. J. Herzig u. F. Wenzel. 470 u. f.

— Entstehung desselben neben Tetramethylorcin bei der Einwirkung von wässerigem Kali und Jodmethyl auf Orcin. J. Herzig u. Br. Erthal. 498 u. f.

**Pentamethylphloroglucin:** Entstehung desselben neben Hexamethylphloroglucin bei der Einwirkung von Jodmethyl und wässerigem Kali auf Tetramethylphloroglucin. J. Herzig u. Br. Erthal. 496.

**Pentamethylphloroglucinmethylether:** Überführung desselben durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid in den Körper  $C_{13}H_{22}O_2$ . J. Herzig u. Br. Erthal. 507.



**2, 3(9', 10') - Phenanthrazino - 1 - aminoanthrachinon** (9', 10' - Phenanthro-1-amino-2, 3-anthrachinonazin): Darst. aus 1, 2, 3-Triaminoanthrachinon und Phenanthrenchinon, Eig., Zus. R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1049 u. f.

**Phenanthren**: Nachweis durch Messung des Gleichgewichtszustandes zwischen Phenanthren und 3, 5 - Dinitroparaoxybenzoesäure in alkoholischer Lösung, daß sowohl eine Verbindung von 2 Mol Säure und 1 Mol Phenanthren als auch eine Verbindung von 1 Mol Säure und 1 Mol Phenanthren existiert, Darst., Eig. und Zus. dieser letzteren Verbindung. O. Morgenstern. 714 u. f.

**Phenanthrenchinon**: Kondensation mit  $\nu$ -Phenylrhodanin zum Di- $\nu$ -Phenylrhodanin- $\beta$ -Phenanthren. E. Butscher. 15 u. 16.

— Kondensation mit  $\nu$ -Äthylrhodanin zum Di- $\nu$ -Äthylrhodanin- $\beta$ -Phenanthren. E. Butscher. 16 u. 17.

**Phenol**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 369.

**Phenole**: Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 369 u. 370.

***p*-Phenylazooxanilid**: Darst. aus *p*-Amidoazobenzol und Oxanilsäureester, Eig., Zus., Verseifung zu *p*-Amidoazobenzol und Oxanilsäure. H. Suida. 207 u. 208.

**3-Phenyl-5-Bromdioxindol**: Darst. aus 5-Bromisatin und Magnesiummethyljodid, Eig., Zus. M. Kohn u. A. Osterseizer. 914.

**3-Phenyldioxindol**: Darst., Überführung durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Kali in den Methyläther des 1-Methyl-3-Phenyldioxindols, Monoacetylderivat. M. Kohn u. A. Osterseizer. 909 u. f.

***m*-Phenylendiamin**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 367.

***o*-Phenylendiamin**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 367.

***p*-Phenylendiamin**: Überführung durch Einwirkung von Oxanilsäureester in *p*-Aminooxanilid nebst dem Körper  $C_{30}H_{24}O_6N_6$ , Entstehung aus *p*-Aminooxanilid durch Verseifung. H. Suida. 210 u. f.

— Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 368.

**Phenylelessigsäureäthylester**: Überführung desselben in den Methylester durch Einwirkung von Natriummethylat. T. Komnenos. 85 u. f.

**Phenylelessigsäuremethylester**: Entstehung desselben aus dem Äthylester durch Einwirkung von Natriummethylat, Eig., Zus. T. Komnenos. 86.

**Phenylharnstoff**: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Anilin auf Nitrosophenylharnstoff, Zus. J. Haager. 1090 u. 1091.

— Entstehung desselben neben Diazoamidobenzol bei der Einwirkung von Anilin auf Nitrosophenylharnstoff, Zus., Acetylderivat. J. Haager. 1093 u. 1094.

— Entstehung desselben neben Diazoamidobenzoltoluol durch Einwirkung von Anilin auf Nitroso-*p*-tolylharnstoff. J. Haager. 1098.

— Dargestellt zur Identifizierung der Cyansäure, Zus. J. Haager. 1100.



**$\nu$ -Phenylrhodanin:** Kondensation mit Valeraldehyd zum  $\beta$ -Valeryliden- $\nu$ -Phenylrhodanin. E. Butscher. 9 u. 10.

— Kondensation mit Alloxan zum  $\nu$ -Phenylrhodanin- $\beta$ -Alloxan. E. Butscher. 10 u. 11.

— Kondensation mit Phenanthrenchinon zum Di- $\nu$ -Phenylrhodanin- $\beta$ -Phenanthren. E. Butscher. 15 u. 16.

**$\nu$ -Phenylrhodanin- $\beta$ -Alloxan:** Darst. durch Kondensation von  $\nu$ -Phenylrhodanin mit Alloxan, Eig., Zus. E. Butscher. 10 u. 11.

**Phenylurethan** des Pentaäthylisopropylalkohols: Darst., Eig., Zus. E. Zerner. 684.

— des Tetraäthylisopropylalkohols: Darst., Eig., Zus. E. Zerner. 683.

**Phloroglucin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philipp i. 370.

— Überführung durch Einwirkung von wässerigem Kali und Jodäthyl in den Äthyläther des Pentaäthylphloroglucins und in Pentaäthylphloroglucin. J. Herzig u. Br. Erthal. 501.

— Überführung durch Einwirkung von wässerigem Kali und Dimethylsulfat in den Trimethyläther. J. Herzig u. Br. Erthal. 502.

**Phloroglucincarbonsäure:** Entstehung ihres Äthylesters bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz. J. Herzig u. Br. Erthal. 501.

— Überführung durch Einwirkung von Brom in Dibromphloroglucin. F. v. Hemmelmayr. 777 u. 778.

**Phloroglucindicarbonsäureester:** Zus., Überführung durch Einwirkung von Diazomethan in den Phloroglucintrimethylätherdicarbonsäureäthylester. J. Herzig u. Br. Erthal. 503.

**Phloroglucindimethyläther:** Überführung durch Einwirkung von wässerigem Kali und Jodmethyl in den Trimethyläther. J. Herzig u. Br. Erthal. 498.

**Phloroglucintrimethyläther:** Entstehung desselben aus dem Dimethyläther durch Einwirkung von wässerigem Kali und Jodmethyl. J. Herzig u. Br. Erthal. 498.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von wässerigem Kali und Dimethylsulfat auf Phloroglucin. J. Herzig u. Br. Erthal. 502.

**Phloroglucintrimethylätherdicarbonsäureäthylester:** Darst. aus Phloroglucindicarbonsäureester und Diazomethan, Eig., Zus. J. Herzig u. Br. Erthal. 503.

**Phtalsäureanhydrid:** Kondensation mit Toluol enthaltendem Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Nachweis, daß hierbei Toluylbenzolsäure entsteht. A. Halla. 638 u. f.

**Pikrinsäure:** Zur Kenntnis der Pikrinsäurefärbungen. Versuche mit Kammgarn und mit Seide. G. v. Georgievics. 319 u. f.

— Ermittlung der durch fein verteiltes Naphthalin aus wässriger Lösung aufgenommenen Pikrinsäuremenge. G. v. Georgievics. 323 u. 324.

— Aufnahme derselben durch Seide, siehe unter Seide.

**Pikrinsäure:** Lösungsgleichgewicht zwischen derselben und Fluoren. R. Kremann. 614.

**Pinakolin:** Entstehung aus Pinakon durch Einwirkung von Borsäureanhydrid, wie aus dem Monomethyläther und aus dem Dimethyläther des Pinakons durch Einwirkung von Borsäureanhydrid, Zus. J. Lindner 413. u. f.

— Entstehung desselben bei der Einwirkung von Bortrioxyd auf das Acetat des Pinakonmonomethyläthers neben Methylacetat. J. Lindner. 416 u. 417.

— Entstehung aus dem Pinakolinchlorid durch Einwirkung von Kali bei erhöhter Temperatur. J. Lindner. 422 u. 423.

**Pinakolinchlorid:** Überführung durch Einwirkung von Kali bei erhöhter Temperatur in Pinakolin. J. Lindner. 422 u. 423.

**Pinakon:** Überführung desselben in den Monomethyläther und in den Dimethyläther. Überführung durch Einwirkung von Borsäureanhydrid in Pinakolin. J. Lindner. 409 u. f.

— Passivität desselben gegen Hydroxylamin. J. Lindner. 422.

— Nachweis, daß bei der Einwirkung von Bromlauge auf das Pinakon wie auch bei der Oxydation des Pinakons mit Permanganat ausschließlich Essigsäure entsteht. J. Lindner. 423 u. 424.

**Platinapparat:** Für die Bestimmung der Viskosität von Silikatschmelzen. C. Doelter u. H. Sirk. 646.

**Polymerisationsprodukt  $C_{38}H_{24}O_3N_2$ :** Entstehung aus 3-Methyl-2, 9-(N)-indoloanthron, Eig. Zus. R. Scholl u. W. Tritsch. 1017 u. 1018.

**Polyporus frondosus** Fl. Dan: Isolierung einer basischen stickstoffhaltigen Substanz aus demselben, Salze und Doppelsalze dieser Substanz. M. Bamberger u. A. Landsiedl. 641 u. 642.

**Propionsäure, Wasserfreie:** Elektrolyse des Natriumpropionates gelöst in wasserfreier Propionsäure, siehe unter Natriumpropionat.

**Propionsäureäthylester:** Entstehung desselben neben Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd, Äthylen, Butylen und Butan bei der Elektrolyse der Lösung von Natriumpropionat in Propionsäure. K. Hopfgartner. 543 u. f.

**2-*i*-Propylanthrachinon:** Darst. aus dem 2-*i*-Propylanthron-9, Eig., Zus., Überführung in das 1-Nitro-2-*i*-propylanthrachinon. R. Scholl u. J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 707.

**2-*n*-Propylanthrachinon:** Darst. aus 2-*n*-Propylanthron-9, Eig. Zus., Überführung in das 1-Nitro-2-*n*-propylanthrachinon. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 701 u. f.

**2-*i*-Propylanthron-9 (2-*i*-Propylanthranol-9):** Darst. aus der 4-*i*-Propylobenzyl-*o*-benzoesäure, Eig., Überführung in das 2-*i*-Propylanthrachinon. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 706 u. 707.

**2-*n*-Propylanthron-9 (2-*n*-Propylanthranol-9):** Darst. aus der 2-*n*-Propylobenzyl-*o*-benzoesäure, Eig., Zus., Überführung in das 2-*n*-Propylanthrachinon. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 700 u. 701.



**4-*i*-Propylobenzoyl-*o*-benzoesäure** (4-*i*-Propylbenzophenon-2'-carbonsäure): Darst. aus *i*-Propylbenzol, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid, Eig., Zus., Reduktion zur 4-*i*-Propylobenzyl-*o*-benzoesäure. R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko, 705 u. 706.

**4-*n*-Propylobenzoyl-*o*-benzoesäure** (4-*n*-Propylbenzophenon-2'-carbonsäure): Darst. aus *n*-Propylbenzol, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid wie auch aus *p*-Jod-*n*-propylbenzol und Phtalsäureanhydrid nach Grignard, Eig., Zus., Reduktion zur 4-*n*-Propylobenzyl-*o*-benzoesäure: R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 698 u. f.

**4-*i*-Propylobenzyl-*o*-benzoesäure** (4-*i*-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure): Darst. aus der 4-*i*-Propylbenzophenon-2'-carbonsäure, Eig., Zus., Überführung in das 2-*i*-Propylanthon-9 (2-*i*-Propylanthanol-9). A. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 706 u. 707.

**4-*n*-Propylobenzyl-*o*-benzoesäure** (4-*n*-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure): Darst. aus der 4-*n*-Propylobenzoyl-*o*-benzoesäure durch Reduktion, Eig., Zus., Überführung in 2-*n*-Propylanthon-9.) R. Scholl, J. Potschiwuscheg u. J. Lenko. 700 u. f.

**Protokatechualdehyd**: Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon, partielle Überführung des Semicarbazons durch Einwirkung von Hydrazin in das Azin, Überführung des Aldehyds durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 761.

**Protokatechusäure**: Kapillarer Aufstieg derselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 371 u. 372.

**Pyridin**: Anwendbarkeit desselben für die Trennung von Kalk und Magnesia. E. Murmann. 102 u. f.

**Pyrogallol**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 370.

**Pyrogallolcarbonsäure**: Überführung durch Einwirkung von Brom in Brompyrogallolcarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 780 u. f.

**Pyromellithsäureanhydrid**: Kondensation desselben mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zur 1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure und zur 1, 4-Dibenzoyl-2, 5-benzoldicarbonsäure. E. v. Philippi. 632 u. f.

## R.

**Radioaktivität**: der Mineralquellen Tirols, Beiträge zur Kenntnis derselben. M. Bamberger u. K. Krüse. 797—813.

**Radiumstrahlung**: durchdringende, Einfluß derselben auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in paraffinierten und in nicht paraffinierten Gefäßen, Ermittlung des monomolekularen Charakters der Reaktion. A. Kailan. 1021 u. f.

— durchdringende, Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd unter dem Einfluß derselben aus Wasser. A. Kailan. 1032 u. f.



**$\alpha$ -Resodicarbonsäure** [2, 6-Dioxybenzol-1, 3-dicarbonsäure]: Nachweis dieser Struktur durch Entstehung der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure aus reiner  $\beta$ -Resorcylsäure [2, 4-Dioxybenzol-1-Carbonsäure] und aus reiner  $\gamma$ -Resorcylsäure [2, 6-Dioxybenzol-1-carbonsäure] durch Einwirkung von kohlensaurem Ammon, Eig., Zus., Spaltung durch Erhitzen mit Wasser in ein Gemenge von  $\beta$ -Resorcylsäure und  $\gamma$ -Resorcylsäure. P. Waitz. 427 u. f.

**Resorcin**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 369.

— Überführung durch Einwirkung von wässrigem Kali und Jodmethyl in den Methyläther des Trimekylresorcins. J. Herzig u. Br. Erthal. 500.

**Resorcylaldehyd**: Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon, des Semicarbazons durch Einwirkung von Hydrazin in das Azin. Überführung des Aldehyds durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon. G. Knöpfer. 761.

**$\beta$ -Resorcylsäure** [2, 4-Dioxybenzol-1-Carbonsäure]. Überführung durch Einwirkung von kohlensaurem Ammon in  $\alpha$ -Resodicarbonsäure [2, 6-Dioxybenzol-1, 3-Dicarbonsäure], Entstehung neben  $\gamma$ -Resorcylsäure [2, 6-Dioxybenzol-1-Carbonsäure] aus  $\alpha$ -Resodicarbonsäure durch Erhitzen mit Wasser. P. Waitz. 429 u. f.

**$\gamma$ -Resorcylsäure** [2, 6-Dioxybenzol-1-Carbonsäure]: Überführung durch Einwirkung von kohlensaurem Ammon in  $\alpha$ -Resodicarbonsäure [2, 6-Dioxybenzol-1, 3-dicarbonsäure], Entstehung aus der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure beim Erhitzen mit Wasser neben  $\beta$ -Resorcylsäure [2, 4-Dioxybenzol-1-Carbonsäure], Zus. P. Waitz. 430 u. f.

**Reten**: Nachweis durch Messung des Gleichgewichtszustandes zwischen Reten und 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure in alkoholischer Lösung, daß sowohl eine Verbindung von 2 Mol. Säure : 1 Mol. Reten als auch eine Verbindung von Mol. Säure : 1 Mol. Reten existiert; Darst., Eig. und Zus. dieser letzteren Verbindung. O. Morgenstern. 735 u. f.

**Rubin**: Einwirkung von Kathodenstrahlen auf denselben. C. Doelter. 311 u. 312.

**Rufgallol**: Überführung desselben in Octooxyanthrachinon. G. v. Georgievics. 348 u. f.

— siehe unter 1, 2, 3, 5, 6, 7 Hexaoxyanthrachinon.

## S.

**Saccharose**: Eine neue Methode zur Bestimmung derselben neben anderen Zuckerarten auf Grund der Beobachtung, daß Rohrzucker zum Unterschied von anderen Zuckerarten bei der Einwirkung von verdünntem wässrigem Alkali unverändert bleibt. A. Jolles, 1 u. f.

**Säure**  $C_{11}H_{16}O_4$ : Entstehung derselben neben Diisopropylketon und Fumarsäure bei der Zersetzung des Dibromtetramethylorcins mit Kali, Zus., Methylester. J. Herzig u. F. Wenzel. 476 u. f.

**Säuren:** Über die Aufnahme derselben durch Schafwolle, siehe unter Schafwolle.

**Salicylaldehyd:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon und des Semicarbazons durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazin in das Azin. G. Knöpfer. 755.

— Entstehung des Semicarbazons aus demselben durch Einwirkung eines Gemenges von Semicarbazid und Hydrazin. G. Knöpfer. 756.

**Salicylsäure:** Kapillarer Aufstieg derselben sowie des salicylsauren Natriums. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 370 u. 371.

**Salpetersäure:** Adsorption derselben durch Schafwolle. G. v. Georgievics u. A. Pollak. 666.

**Salzsäure:** Verteilung derselben zwischen Wasser und Schafwolle. G. v. Georgievics u. A. Pollak. 661.

— Adsorption derselben aus einer Mischung mit Schwefelsäure durch Schafwolle. S. v. Georgievics u. A. Pollak. 672.

**Sauerstoff:** Entstehung desselben neben Wasserstoff, Äthan, Äthylen, Kohlendioxyd und Methylacetat bei der Elektrolyse der Lösungen von Natriumacetat wie auch von Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure. K. Hopfgartner. 528 u. f.

— Entstehung desselben neben Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei der Elektrolyse der Lösung von Natriumformiat in Ameisensäure. K. Hopfgartner. 554 u. f.

— Entstehung desselben neben Wasserstoff, Äthylen, Kohlendioxyd, Butan, Butylenen, Propionsäureäthylester bei der Elektrolyse von Natriumpropionat gelöst in wasserfreier Propionsäure. K. Hopfgartner. 543 u. f.

**Schafwolle:** Reinigung derselben für die Adsorptionsversuche mit Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Salpetersäure, Ameisensäure, Adipinsäure), Nachweis, daß zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Adsorbierbarkeit keine Proportionalität besteht und daß überhaupt ein Zusammenhang zwischen dieser letzteren und dem Dissoziationsgrad einer Säurelösung nicht nachweisbar ist und daß schließlich das »Absättigungsvermögen« der Wolle für Säuren bei Anwendung eines Säuregemisches kleiner ist. G. v. Georgievics und A. Pollak. 655 u. f.

**Schwefelkopf** (*Hypholoma fasciculare* Huds.): Nachweis eines Cerebrosids, von ergosterinartigen Stoffen, flüssigen und festen Fettsäuren, Glyzerin, Lecithin, einem Harz, Mannit, Glukose, einem Phlobaphen, Cholin, einem gummiartigen und einem in Alkali löslichen Kohlehydrat und von chitinhaltiger Membransubstanz und Eiweißkörpern in demselben. J. Zellner. 1057 u. f.

**Schwefelsäure:** Verteilung derselben zwischen Wasser und Schafwolle. G. v. Georgievics u. A. Pollak. 661.

— Adsorption derselben aus Mischungen mit Salzsäure durch Schafwolle. G. v. Georgievics u. A. Pollak. 672.



**Seide:** Aufnahme von Pikrinsäure durch dieselbe, Nachweis, daß hierbei, wenn sehr stark verdünnte Lösungen von Pikrinsäure vorliegen, ein Lösungsvorgang beobachtet wird, bei stärkeren Konzentrationen ist der Vorgang ein chemischer und bei noch stärkeren Konzentrationen findet Adsorption statt. G. v. Georgievics. 1083 u. f.

— Färbungsversuche mit Pikrinsäure. G. v. Georgievics. 320 u. f.

**Semicarbazon** des Äthylphenylketons: Darst., Eig., Zus., Passivität gegen Hydrazin. G. Knöpfer. 762 u. 763.

— des Dibenzalacetons: Darst., Eig. und Zus. desselben. G. Knöpfer. 764 u. 765.

— des  $\alpha$ -Dichloracetons: Darst., Eig., Zus., Überführung durch Kochen mit Wasser in das Methylglyoxaldisemicarbazon (Brenztraubensäurealdehyddisemicarbazon). G. Knöpfer. 765—766.

— des  $\alpha$ -Dichloracetons: Überführung durch Einwirkung von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung in das Methylglyoxalphenylosazon. G. Knöpfer. 767.

**Silber:** Anwendung desselben für die Atomgewichtsbestimmung des Calciums durch Ermittlung des Verhältnisses  $\text{CaCl}_2$ :Ag. Th. W. Richards u. O. Hönigschmid. 47 u. 48.

**Silberacetat:** Dargestellt zur Identifizierung der bei der Oxydation des Pinakon entstandenen Essigsäure. Zus. J. Lindner. 423 u. 424.

**Silbersalz** der Methylcarbazoldiphtaloylsäure: Darst., Eig., Zus., Überführung in den Dimethylester. F. Ehrenreich. 1112 u. 1113.

— der Methylcarbazolmonophtaloylsäure: Darst., Eig., Zus., Überführung in den Methylester. F. Ehrenreich. 1110.

— der Phloroglucincarbonsäure siehe unter Phloroglucincarbonsäure.

— der Zuckersäure: Dargestellt zur Identifizierung der Zuckersäure, Zus. A. Jolles. 628 u. 629.

**Silber-Zink-Blei:** Untersuchung dieses ternären Systems. Ein Beitrag zur Theorie des Parkesierens. R. Kremann u. F. Hofmeier. 563 u. f.

— Elektromotorisches Verhalten dieser ternären Legierungen. R. Kremann u. F. Hofmeier. 597 u. f.

**Silikatschmelzen:** Bestimmung des Absolutwertes der Viskosität derselben. Ausführung der Versuche mit künstlichem Diopsid. C. Doelter u. H. Sirk. 643 u. f.

**Steinsalz:** Einwirkung von Kathodenstrahlen auf dasselbe. C. Doelter. 302 u. f.

**Stickoxyd:** Entstehung großer Mengen desselben bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf ruhende Stickstoffsauerstoffgemische. Erklärung dieser Reaktion durch Umsetzung des Ozons mit NO zu  $\text{N}_2\text{O}_5$ . V. Ehrlich u. F. Russ. 917 u. f.

**Stickstoffpentoxyd:** Entstehung desselben aus Ozon und NO. Rolle dieser Reaktion bei der NO-Bildung aus ruhenden Stickstoffsauerstoffgemischen unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen. V. Ehrlich u. F. Russ. 918 u. f.



**Stickstoff-Sauerstoffgemische**, ruhende: Nachweis, daß bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf dieselben ein hoher Anteil des Stickstoffes oxydiert wird. V. Ehrlich u. F. Russ. 919 u. f.

**Sulfat des *p*-Aminooxanilids**: Darst., Eig., Zus. H. Suida. 211.

**Sylvin**: Einwirkung von Kathodenstrahlen auf denselben. C. Doelter. 309 u. 310.

## T.

**Temperaturkoeffizient** der Hypobromitzreaktion. A. Skrabal. 190 u. f.

— der Hypopoditreaktion. A. Skrabal. 180 u. f.

**Terephthaldi-*i*-propylester**: Entstehung desselben neben Terephthal-*i*-propyläthersäure bei der Einwirkung von Kaliumisopropylat auf Terephthalsäuredimethylester in *i*-propylalkoholischer Lösung, Eig., Zus. M. Pfannl. 518.

**Terephthal-*i*-propyläthersäure**: Entstehung derselben neben Terephthaldi-*i*-propylester bei der Einwirkung von Kaliumisopropylat auf Terephthalsäuredimethylester in isopropylalkoholischer Lösung, Eig. M. Pfannl. 518 u. 519.

**Terephthalsäuredi-*i*-butylester**: Entstehung desselben bei der Einwirkung von Kaliumisobutylat auf Terephthalsäuredimethylester gelöst in Isobutylalkohol, Eig., Zus. M. Pfannl. 517 u. 518.

**Terephthalsäuredi-*n*-butylester**: Entstehung desselben bei der Einwirkung von normalem Kaliumbutylat auf Terephthalsäuredimethylester gelöst in normalem Butylalkohol, Eig., Zus. Pfannl. 516 u. f.

**Terephthalsäuredimethylester**: Überführung durch Einwirkung von normalem Kaliumbutylat in butylalkoholischer Lösung in den Terephthalsäuredi-*n*-butylester. M. Pfannl. 312 u. 516 u. f.

— Überführung durch Einwirkung von Kaliumisobutylat in isobutylalkoholischer Lösung in den Diisobutylester. M. Pfannl. 517 u. 518.

— Überführung durch Einwirkung von Kaliumisopropylat in isopropylalkoholischer Lösung in Terephthalsäurediisopropylester und Terephthalisopropyläthersäure. M. Pfannl. 518 u. 519.

— Überführung durch Einwirkung von tertiären Kaliumbutylat in Trimethylcarbinollösung in Terephthalsäureditertiärbutylester und Terephthalsäuremethylditertiärbutylester. M. Pfannl. 519 u. f.

**Terephthalsäureditertiärbutylester**: Entstehung desselben Terephthalsäuremethylditertiärbutylester bei der Einwirkung von Kaliumtertiärbutylat auf Terephthalsäuredimethylester in Trimethylcarbinollösung, Eig., Zus. M. Pfannl. 519 u. f.

**Ternäres System, Silber-Zink-Blei**: Experimentelle Untersuchung desselben; ein Beitrag zur Theorie des Parkesierens. R. Kremann u. F. Hofmeier. 563 u. f.

- Tetraäthylaceton**, symmetrisches: Darst., ausgehend vom Dipropylketon. Eig., Zus., Reduktion zum Tetraäthylisopropylalkohol. E. Zerner. 681 u. f.
- Tetraäthylammoniumhydroxyd**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 362.
- Tetraäthylisopropylalkohol**: Darst. durch Reduktion des symmetrischen Tetraäthylacetons. Eig., Zus., Phenylurethan. E. Zerner. 682 u. f.
- Tetraäthylphloroglucin**: Überführung desselben durch Einwirkung von wässrigem Kali und Jodmethyl wie auch von Diazomethan in den Methyläther. J. Herzig u. Br. Erthal. 496 u. 497.
- 2, 4, 6, 8-Tetrabrom-1, 5-diamino-anthrachinon**: Überführung durch Diazotierung in das 4, 6, 8-Tribrom-5-oxy-anthrachinon-2, 1-chinondiazid. R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1055 u. 1056.
- Tetramethyläthylen**: Entstehung desselben aus Dimethylisopropylcarbinol durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure. J. Lindner. 420 u. 421.
- Tetramethyläthylendiamin**: Darst. aus dem Ammoniumhydroxyd durch trockene Destillation. Eig., kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 364 u. 365.
- Tetramethylammoniumhydroxyd**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. M. Skraup u. E. Philippi. 361 u. 362.
- Tetramethylorcin**: Darst. aus Orcin, Eig., Trennung von Pentamethylorcin, Überführung in das Dibromtetramethylorcin. J. Herzig u. F. Wenzel. 470 u. f.
- Entstehung desselben neben Pentamethylorcin bei der Einwirkung von wässrigem Kali und Jodmethyl auf Orcin, Passivität des Tetramethylorcins gegen wässriges Kali und Jodmethyl. J. Herzig u. Br. Erthal. 498 u. f.
- Tetramethylphloroglucin**: Überführung desselben durch Einwirkung von wässrigem Kali und Jodmethyl in Hexamethylphloroglucin und in Pentamethylphloroglucin. J. Herzig u. Br. Erthal. 496.
- 1, 2, 4, 7-Tetraoxyanthrachinon**: Beizfärbevermögen desselben. G. v. Georgievics. 339 u. f.
- 1, 2, 4, 6-Tetraoxyanthrachinon**: Beizfärbevermögen desselben. G. v. Georgievics. 339 u. f.
- 1, 2, 4, 8-Tetraoxyanthrachinon**: Beizfärbevermögen desselben. G. v. Georgievics. 339 u. f.
- Tetrapropylammoniumhydroxyd**: Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 362.
- Tilletia levis** Kuhn und *tritici* Winter, siehe unter Weizenbrand.
- Tirol**: Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. M. Bamberger u. K. Krüse. 797—813.
- Toluhydrochinon**: Überführung in ein Monoacetylprodukt und in ein Diacetylprodukt. H. Schmid. 437 u. 438.



- m*-Toluidin:** Kapillarer Aufstieg desselben wie auch des salzsauren *m*-Toluidins. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 366.
- o*-Toluidin:** Kapillarer Aufstieg desselben wie auch des salzsauren *o*-Toluidins. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 366.
- p*-Toluidin:** Kapillarer Aufstieg desselben und des salzsauren *p*-Toluidins. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 367.
- Toluol:** Einwirkung desselben in benzolischer Lösung auf Phtalsäureanhydrid, Entstehung von Toluylbenzoesäure hiebei. O. Halla. 638 u. f.
- p*-Toluolazoresorcin:** Entstehung desselben neben Cyansäure bei der Einwirkung von *p*-Nitrosotolylharnstoff auf Resorcin, Zus. J. Haager. 1101 u. 1102.
- Toluylbenzoesäure:** Entstehung derselben bei der Einwirkung von Toluol enthaltendem Benzol auf Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Eig. O. Halla. 638 u. f.
- m*-Toluylendiamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 368.
- Toluylpicolinsäure:** Darst. aus Toluol, Chinolinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid, Überführung durch Erhitzen in  $\beta$ -Tolylpyridylketon. O. Halla. 748 u. f.
- $\beta$ -Toluylpicolinsäure:** Entstehung aus Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylesterchlorid durch Einwirkung von Toluol und Aluminiumchlorid. O. Halla. 749 u. 750.
- m*-Toluylsäurechlorid:** Überführung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in 2, 6-Dimethylantrachinon, Überführung durch Einwirkung von *m*-Xylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in *m*-Xyloltolylketon. Chr. Seer. 154 u. f.
- p*-Tolylharnstoff:** Entstehung desselben aus Nitrosophenylharnstoff und *p*-Toluidin, Zus. J. Haager. 1091.
- Entstehung desselben aus Nitrosophenylharnstoff und *p*-Toluidin neben Diazoamidobenzoltoluol, Zus., J. Haager, 1096 u. 1097.
- $\beta$ -Tolylpyridylketon:** Entstehung desselben aus der Toluylpicolinsäure durch Abspaltung von CO<sub>2</sub>, sowie aus Nicotinsäurechlorid durch Einwirkung von Toluol und Aluminiumchlorid. O. Halla. 748 u. f.
- v-p*-Tolylrhodanin:** Kondensation mit Alloxan zum *v-p*-Tolylrhodanin- $\beta$ -Alloxan. E. Butscher. 15.
- v-p*-Tolylrhodanin- $\beta$ -Alloxan:** Darst. aus *v-p*-Tolylrhodanin und Alloxan, Eig., Zus. E. Butscher. 15.
- Triacetyldibromphloroglucin:** Darst., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 778 u. 779.
- Triäthylaceton** (Diäthylmethylpropylketon): Darst. aus Dipropylketon, Natriumamid und Jodäthyl, Eig., Zus., Reduktion zum Triäthylisopropylalkohol. Überführung in symmetrisches Tetraäthylaceton. E. Zerner. 678 u. f.
- Triäthylamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 361.



**Triäthylisopropylalkohol:** Darst. durch Reduktion des Triäthylacetons. Eig., Zus., E. Zerner. 680.

**1, 2, 3-Triaminoanthrachinon:** Überführung durch Einwirkung von Oxalsäure in *Pz*-Dioxy-2, 3-pyrazino-1-aminoanthrachinon (*Pz*-Dioxy-1-amino-2, 3-anthrachinoxalinchinon.) R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1045. u. f.

— Überführung durch Einwirkung von Benzil in *Pz*-Diphenyl-2, 3-pyrazino-1-amino-anthrachinon (*Pz*-Diphenyl-1-amino-2, 3-anthrachinoxalinchinon). R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1046 u. 1047.

— Überführung durch Einwirkung von 1, 2-Naphtachinon in 2, 3-(1', 2')-Naphtazino-1- oder 4-aminoanthrachinon (1', 2'-Napht-1-oder 4-amino-2, 3-anthrachinonazin). R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1047 u. f.

— Überführung durch Einwirkung von Phenanthrenchinon in das 2, 3-(9', 10')-Phenanthrazino-1-amino-anthrachinon (9', 10'-Phenanthro-1-amino-2, 3-anthrachinon-azin). R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1048 u. f.

— Überführung durch Einwirkung von Isatin in das 2, 3( $\alpha$ ,  $\beta$ )-Indazino-1 oder 4-aminoanthrachinon ( $\alpha$ ,  $\beta$ -Indo-1 oder 4-amino-2, 3-anthrachinon-azin). R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1050 u. f.

**4, 6, 8-Tribrom-5-oxy-anthrachinon-2-1-chinondiazid:** Darst. aus 2, 4, 6, 8-Tetrabrom-1-5-diaminoanthrachinon, Eig., Zus. R. Scholl, F. Eberle u. W. Tritsch. 1055 u. f.

**Tribrompyrogallol:** Entstehung derselben bei der Einwirkung von Brom auf Brompyrogallolcarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 785.

**Trijodion:** Kinetik der Jodatbildung aus Trijodion und Hydroxylion, siehe unter Jodatbildung.

**Trimethylamin:** Kapillarer Aufstieg desselben. Zd. H. Skraup u. E. Philippi. 361.

**1, 3, 5-Trinitrobenzol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Fluoren. R. Kremann. 615.

**Trinitrotoluol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Fluoren. R. Kremann. 616.

**3, 4, 5-Trinitroveratrol:** Entstehung aus Hemipinsäure, wie auch aus 5, 6-Dinitro-2, 3-Dimethoxybenzoesäure durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure, Zus. A. Klemenc. 457—459.

**Thulium:** Notiz über die Elemente des Thuliums. C. Auer v. Welsbach. 373—375.

## V.

**Valeraldehyd:** Kondensation mit  $\nu$ -Phenylrhodanin zum  $\beta$ -Valeryliden- $\nu$ -Phenylrhodanin. E. Butscher. 9 u. 10.

**$\beta$ -Valeryliden- $\nu$ -Phenylrhodanin.** Darst. aus Valeraldehyd und  $\nu$ -Phenylrhodanin, Eig., Zus. E. Butscher. 9 und 10.

**Vanillin:** Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon und des Vanillins selbst durch Einwirkung eines Gemenges von Semicarbazid und Hydrazin in das Semicarbazon. Passivität des Semicarbazons gegen Hydrazin. G. Knöpfer. 756.

**Viskosität:** Bestimmung des Absolutwertes derselben bei Silikatschmelzen; Ausführung der Versuche mit künstlichem Diopsid. C. Doelter u. H. Sirk. 643 u. f.

## W.

**Wärmetönungen** der Reaktionen  $J_2 + OH' = J' + JOH + Q_2$  und  $JO'_3 + 8J' + 3H_2O = 3J'_3 + 6OH' + Q_1$ , Ermittlung derselben. A. Skrabal. 788 u. f.

**Wasserstoff:** Entstehung desselben neben Kohlendioxyd, Äthan, Äthylen, Sauerstoff und Methylacetat bei der Elektrolyse von Lösungen von Natriumacetat und von Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure. K. Hopfgartner. 528 u. f.

— Entstehung desselben neben Sauerstoff, Kohlendioxyd, Äthylen, Butan, Butylenen, Propionsäureäthylester bei der Elektrolyse von Natriumpropionat, gelöst in wasserfreier Propionsäure. K. Hopfgartner. 543 u. f.

— Entstehung desselben neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Sauerstoff bei der Elektrolyse der Lösung des Natriumformiates in Ameisensäure K. Hopfgartner. 554 u. f.

— und Kohlensäureanhydrid etc. (siehe unter Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff etc.).

**Wasserstoffsuperoxyd:** Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit desselben; Nachweis, daß wenigstens angenähert eine monomolekulare Reaktion vorliegt. A. Kailan. 1021 u. f.

— Bildung desselben aus Wasser unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung. A. Kailan. 1032 u. f.

**Weizenbrand:** (*Tilletia levis* Kühn und *tritici* Winter): Nachweis von flüssigen und festen Fettsäuren, einem wachsartigen Körper, ergosterinartiger Körper, von Glyzerin, einem Harz, einem in Alkohol löslichen Stoff unbekannter Natur, von Mannit, Mykose, Glukose, einer Base, einem wasserlöslichen Kohlehydrat, in Alkali löslicher Kohlehydrate, von Eiweiß, einem invertierenden und einem fettspaltenden Ferment sowie chitinhaltiger Gerüstsubstanz in demselben. J. Zellner. 1065 u. f.

**Wolle:** Nachweis, daß die Aufnahme von Säuren durch die Wolle ein dualistischer Vorgang ist. Bei sehr niedrigen Konzentrationen der Säure wird die Säure gelöst; bei größeren Konzentrationen zeigt der Vorgang den Charakter einer Adsorption. G. v. Georgievics. 1081.



## X.

**$\beta$ -*m*-Xyloylpicolinsäure:** Darst. aus *m*-Xylol, Chinolinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid, Eig., Zus., Überführung durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> in  $\beta$ -*m*-Xylylpyridylketon. O. Halla. 750 u. 751.

***m*-Xylylharnstoff:** Entstehung desselben aus Nitrosophenylharnstoff und *m*-Xylidin. J. Haager. 1091 und 1092.

**$\beta$ -*m*-Xylylpyridylketon:** Darst. aus  $\beta$ -*m*-Xyloylpicolinsäure durch Abspaltung von CO<sub>2</sub>, Eig., Zus., Entstehung aus Nikotinsäurechlorid, *m*-Xylol und Aluminiumchlorid, Pikrat. O. Halla. 751.

***m*-Xylyltolylketon:** Darst. aus *m*-Toluylsäurechlorid und *m*-Xylol, Eig., Zus., Überführung in das 2, 6-Dimethylantracen. Chr. Seer. 156.

## Z.

**Zeitgesetz der Hypobromitreaktion:** Gültigkeitsbereich desselben. A. Skrabal. 186 u. f.

— der Hypojoditreaktion: Ermittlung desselben. A. Skrabal. 168 u. f.

**Zeitgesetzwechsel bei der Kinetik der Jodatbildung:** Nachweist, daß derselbe unter eine allgemeine Gesetzmäßigkeit fällt, die näher erörtert und als Reguliergesetz bezeichnet wird. A. Skrabal. 894 u. f.

**Zerebrin:** Isolierung eines solchen Körpers (Zerebrosid) aus dem Fliegenpilz. J. Zellner. 134 u. f.

**Zimtaldehyd:** Überführung des Aldehyds durch Einwirkung eines Gemenges von Hydrazin und Semicarbazid in das Semicarbazon, Überführung des Azins durch Einwirkung von Semicarbazid in das Semicarbazon. Passivität des Semicarbazons gegen Hydrazin. G. Knöpfer. 760.

**Zink-Silber-Blei:** Elektromotorisches Verhalten dieser ternären Legierungen. R. Kremann u. F. Hofmeier. 597 u. f.

**Zirkon:** Einwirkung von Kathodenstrahlen auf denselben. C. Doelter. 311.

**Zuckerarten:** Verfahren zur Bestimmung von Saccharose neben anderen Zuckerarten. A. Jolles. 1 u. f.

**Zuckersäure:** Identifizierung der aus Glukose durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd entstandenen Glukuronsäure durch Überführung derselben in Zuckersäure, Darst., Eig. und Zus. des Silbersalzes der Zuckersäure. A. Jolles. 628 u. f.





# Formelregister.

## C<sub>2</sub>-Gruppe.

- $C_2H_4Br_2$  1, 2-Dibromäthan.  
 $C_2H_5ON_2Cl_3$  Chloralhydrazid.

## C<sub>3</sub>-Gruppe.

- $C_3H_6O_2$  Methylacetat.

## C<sub>4</sub>-Gruppe.

- $C_4H_4O_4$  Fumarsäure.  
 $C_4H_6O_4$  Bernsteinsäure.  
 $C_4H_7ON_3Cl$  Semicarbazon des  $\alpha$ -Dichloracetons.

## C<sub>5</sub>-Gruppe.

- $C_5H_8O_4$  Methylestersäure der Bernsteinsäure.  
 $C_5H_{10}O_2N_6$  Methylglyoxaldisemicarbazon.

## C<sub>6</sub>-Gruppe.

- $C_6H_8O_4$  Fumarsäuremethylester.  
 $C_6H_{10}O_8$  Zuckersäure.  
 $C_6H_{12}O$  Pinakolin.  
 $C_6H_{14}O_2$  Pinakon.  
 $C_6H_{16}N_2$  Tetramethyläthylendiamin.  
 $C_6H_3O_3Br_3$  Tribrompyrogallol.  
 $C_6H_4O_3Br_2$  Dibrompyrogallol.  
 $C_6H_4O_3Br_2$  Dibromphloroglucin.

$C_6H_4O_3Br_2$	Dibromoxyhydrochinon.
$C_6H_7ONS_2$	$\nu$ -Allylrhodanin.

**C<sub>7</sub>-Gruppe.**

$C_7H_6O_4$	Hydrochinoncarbonsäure.
$C_7H_6O_4$	$\gamma$ -Resorcylsäure.
$C_7H_6O_4$	$\beta$ -Resorcylsäure.
$C_7H_6O_5$	Oxyhydrochinoncarbonsäure.
$C_7H_{14}O$	Diisopropylketon.
$C_7H_{14}O_2$	2- <i>n</i> -Propylanthrachinon.
$C_7H_{14}O_2$	2- <i>i</i> -Propylanthrachinon.
$C_7H_{16}O$	2- <i>i</i> -Propylanthron-9 (2- <i>i</i> -Propylanthranol-9).
$C_7H_{16}O$	2- <i>n</i> -Propylanthron-9 (2- <i>n</i> -Propylanthranol-9).
$C_7H_{16}O_2$	Monomethyläther des Pinakons.
$C_7H_5O_5Br$	Brompyrogallolcarbonsäure.
$C_7H_5O_5Br$	Bromoxyhydrochinoncarbonsäure.
$C_7H_8ON_2$	Phenylharnstoff.

**C<sub>8</sub>-Gruppe.**

$C_8H_6O_6$	<i>p</i> -Dioxyterephthalsäure.
$C_8H_6O_6$	$\alpha$ -Resodicarbonsäure.
$C_8H_8O_2$	Methylbenzoat.
$C_8H_{10}O_2$	Hydrochinondimethyläther.
$C_8H_{18}O_2$	Dimethyläther des Pinakons.
$C_8H_7O_5Br$	Methylester der Brompyrogallolcarbonsäure.
$C_8H_7O_8N_3$	3, 4, 5-Trinitroveratrol.
$C_8H_{10}ON_2$	<i>p</i> -Tolylharnstoff.
$C_8H_{22}N_2J_2$	Hexamethyläthylendiammoniumjodid.
$C_8H_5O_4N_3S_2$	$\nu$ -Methylrhodanin- $\beta$ -Alloxan.

**C<sub>9</sub>-Gruppe.**

$C_9H_{10}O_2$	Phenylelessigsäuremethylester.
$C_9H_{10}O_3$	Monoacetylprodukt des Toluhydrochinons.
$C_9H_{10}O_5$	Äthylester der Phloroglucincarbonsäure.
$C_9H_{18}O$	Triäthylacetone.
$C_9H_{18}O_3$	Acetat des Pinakonmonomethyläthers.
$C_9H_{20}O$	Triäthylisopropylalkohol.
$C_9H_7O_5N$	Kynursäure.
$C_9H_7O_8N$	6-Nitromethylnorhemipinsäure.
$C_9H_9O_2N$	3-Methyldioxindol.
$C_9H_{10}O_2N_2$	Acetylprodukt des Nitrosophenylharnstoffes.
$C_9H_{12}ON_2$	<i>m</i> -Xylylharnstoff.
$C_9H_8O_2NBr$	3-Methyl-5-Bromdioxindol.



**C<sub>10</sub>-Gruppe.**

- $C_{10}H_{14}O_2$  Methyläther des Trimethylresbrins.  
 $C_{10}H_{13}ON_3$  Semicarbazon des Äthylphenylketons.  
 $C_{10}H_7O_4N_3S_2$   $\nu$ -Allylrhodanin- $\beta$ -Alloxan.

**C<sub>11</sub>-Gruppe.**

- $C_{11}H_{12}O_4$  Diacetylprodukt des Toluhydrochinons.  
 $C_{11}H_{12}O_4$  Terephthal-*i*-propyläthersäure.  
 $C_{11}H_{14}O_2$  Tertiärbutylbenzoat.  
 $C_{11}H_{16}O_2$  Tetramethylorcin.  
 $C_{11}H_{16}O_4$  Säure  $C_{11}H_{16}O_4$ .  
 $C_{11}H_{22}O$  Tetraäthylaceton, symmetrisches.  
 $C_{11}H_{24}O$  Tetraäthylisopropylalkohol.  
 $C_{11}H_7O_8N$  Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid.  
 $C_{11}H_{11}O_8N$  6-Nitromethylnorhemipinsäuredimethylester.  
 $C_{11}H_{14}O_2Br_2$  Dibromtetramethylorcin.  
 $C_{11}H_{13}O_2N$  Methyläther des 1-Methyl-3-Methyldioxindols.  
 $C_{11}H_{12}O_2NBr$  Methyläther des 1-Methyl-3-Methyl-5-Bromdioxindols.

**C<sub>12</sub>-Gruppe.**

- $C_{12}H_{11}N_3$  Diazoamidobenzol.  
 $C_{12}H_{12}O_6$  Diacetylhomooxysalicylsäure.  
 $C_{12}H_{14}O_6$  *p*-Dioxyterephthalsäurediäthylester.  
 $C_{12}H_{14}O_7$  Phloroglucindicarbonsäureester.  
 $C_{12}H_{18}O_2$  Pentamethylorcin.  
 $C_{12}H_{18}O_3$  Körper  $C_{12}H_{18}O_3$ .  
 $C_{12}H_{18}O_4$  Methylester der Säure  $C_{11}H_{16}O_4$ .  
 $C_{12}H_{20}O$  Balanophorin.  
 $C_{12}H_{10}ON_2$  Benzolazophenol.  
 $C_{12}H_{10}O_2N_2$  Benzolazoresorcin.  
 $C_{12}H_{17}O_2Br$  Monobrompentamethylorcin.  
 $C_{12}H_{20}O_6Br_2$  Triacetyldibromphloroglucin.  
 $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$  *p*-Bromphenylhydrazinderivat der Glukuronsäure.

**C<sub>13</sub>-Gruppe.**

- $C_{13}H_{13}N$  Diazoamidobenzoltoluol.  
 $C_{13}H_{16}O_4$  Terephthalsäuremethyltertiärbutylester.  
 $C_{13}H_{22}O_2$  Körper  $C_{13}H_{22}O_2$ .  
 $C_{13}H_{26}O$  Pentaäthylaceton.

$C_{13}H_{28}O$  Pentaäthylisopropylalkohol.

$C_{13}H_{12}O_2N_2$  *p*-Toluolazoresorcin.

$C_{13}H_{13}O_4N$  Diacetylderivat des 3-Methyldioxindols.

$C_{13}H_7O_4N_3S_2$   $\nu$ -Phenylrhodanin- $\beta$ -Alloxan.

#### $C_{14}$ -Gruppe.

$C_{14}H_8O_{10}$  Octooxyanthrachinon.

$C_{14}H_{15}N_3$  Diazoamido-*m*-toluol.

$C_{14}H_{18}O_4$  Terephthalsäure-di-*i*-propylester.

$C_{14}H_4O_4N_4$  Anthrachinon-2, 1, 6, 5-bis-chinondiazid.

$C_{14}H_6O_2Br_2$  2, 6-Dibromanthrachinon.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$  *m*-Oxyoxanilid.

$C_{14}H_{13}ON$   $\beta$ -*m*-Xylylpyridylketon.

$C_{14}H_{13}O_2N_3$  *p*-Aminooxanilid.

$C_{14}H_3O_4N_2Br_3$  4, 6, 8-Tribrom-5-oxy-anthrachinon-2, 1-chinondiazid.

$C_{14}H_9O_4N_3S_2$   $\nu$ -*p*-Tolylrhodanin- $\beta$ -Alloxan.

$C_{14}H_{10}O_2NBr$  3-Phenyl-5-Bromdioxindol.

$C_{14}H_{15}ONS$   $\beta$ -Valeryliden- $\nu$ -Phenylrhodanin.

$C_{14}H_6O_{10}N_4Br_2S_2$  Diprim-2, 6-Dibromanthrachinon-1, 5-bis-diazoniumsulfat.

#### $C_{15}$ -Gruppe.

$C_{15}H_{20}O_7$  Phloroglucintrimethylätherdicarbonsäureäthylester.

$C_{15}H_{24}O_3$  Methyläther des Tetraäthylphloroglucins.

$C_{15}H_{30}O$  Hexaäthylaceton.

$C_{15}H_{30}O_3$  Körper  $C_{15}H_{30}O_3$ .

$C_{15}H_{32}O$  Hexaäthylisopropylalkohol.

$C_{15}H_9O_3J$  3-Iod-2-methoxyanthrachinon.

$C_{15}H_9O_3J$  1-Iod-2-methoxyanthrachinon.

$C_{15}H_9O_5N$  1-Nitro-2-methoxyanthrachinon.

$C_{15}H_9O_5N$  3-Nitro-2-methoxyanthrachinon.

$C_{15}H_{10}O_6N_2$  6-Nitromethylnorhemipinanyl.

$C_{15}H_{11}O_3N$  3-Amino-2-methoxyanthrachinon.

$C_{15}H_{11}O_3N$  1-Amino-2-methoxyanthrachinon.

$C_{15}H_{13}O_4N_2$  Oxanilid- $\alpha$ -carbonsäure.

$C_{15}H_{12}O_7N_2$  6-Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure.

$C_{15}H_{12}O_7N_2$  6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure.

$C_{15}H_{13}O_3N$   $\beta$ -*m*-Xyloypicolinsäure.

#### $C_{16}$ -Gruppe.

$C_{16}H_{14}$  2, 6-Dimethylantracen.

$C_{16}H_8O_6$  Anthrachinon-2, 6-dicarbonsäure.



$C_{16}H_{12}O_2$	2, 6-Dimethylantrachinon.
$C_{16}H_{12}O_2$	2-Äthylantrachinon.
$C_{16}H_{14}O$	2-Äthylanthron-9.
$C_{16}H_{14}O_3$	4-Äthobenzoyl- <i>o</i> -benzoesäure.
$C_{16}H_{16}O$	<i>m</i> -Xylyltolylketon.
$C_{16}H_{16}O_2$	4-Äthobenzyl- <i>o</i> -benzoesäure.
$C_{16}H_{22}O_4$	Terephthalsäuredi- <i>n</i> -butylester.
$C_{16}H_{22}O_4$	Terephthalsäuredi- <i>i</i> -butylester.
$C_{16}H_{22}O_4$	Terephthalsäureditertiärbutylester.
$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitinsäure.
$C_{16}H_6O_4Cl_2$	Anthrachinon-2, 6-dicarbonsäurechlorid.
$C_{16}H_9O_4N_3$	Pz-Dioxy-2, 3-pyrazino-1-aminoanthrachinon (Pz-Dioxy-1-amino-2, 3-anthrachinoxalinchinon).
$C_{16}H_{10}O_2J_2$	1, 5-Dijod-2, 6-dimethylantrachinon.
$C_{16}H_{10}O_4N_2$	Anthrachinon-2, 6-dicarbonsäurediamid.
$C_{16}H_{10}O_6N_2$	1, 5-Dinitro-2, 6-dimethylantrachinon.
$C_{16}H_{11}O_2J$	1-Jod-2-äthylantrachinon.
$C_{16}H_{11}O_4N$	1-Nitro-2-äthylantrachinon.
$C_{16}H_{13}O_2N$	1-Amino-2-äthylantrachinon.
$C_{16}H_{13}O_3N$	Acetylderivat des 3-Phenyldioxindols.
$C_{16}H_{14}O_2N_2$	1, 5-Diamino-2, 6-dimethylantrachinon.
$C_{16}H_{14}O_7N_2$	6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester.
$C_{16}H_{15}O_2N$	Methyläther des 1-Methyl-3-Phenyldioxindols.

#### C<sub>17</sub>-Gruppe.

$C_{17}H_{14}O_2$	2- <i>n</i> -Propylantrachinon.
$C_{17}H_{16}O_3$	4- <i>i</i> -Propylobenzoyl- <i>o</i> -benzoesäure.
$C_{17}H_{16}O_3$	4- <i>n</i> -Propylobenzoyl- <i>o</i> -benzoesäure.
$C_{17}H_{18}O_2$	4- <i>n</i> -Propylobenzyl- <i>o</i> -benzoesäure.
$C_{17}H_{18}O_2$	4- <i>i</i> -Propylobenzyl- <i>o</i> -benzoesäure.
$C_{17}H_{34}O_2$	Methylester der Palmitinsäure.
$C_{17}H_{12}O_7N_2$	Acetylnitromethylnorhemipinanil.
$C_{17}H_{13}O_2J$	1-Jod-2- <i>n</i> -propylantrachinon.
$C_{17}H_{13}O_2J$	1-Jod-2- <i>i</i> -propylantrachinon.
$C_{17}H_{13}O_4N$	1-Nitro-2- <i>i</i> -propylantrachinon.
$C_{17}H_{13}O_4N$	1-Nitro-2- <i>n</i> -propylantrachinon.
$C_{17}H_{15}O_2N$	1-Amino-2- <i>n</i> -propylantrachinon.
$C_{17}H_{15}O_2N$	1-Amino-2- <i>i</i> -propylantrachinon.
$C_{17}H_{16}O_3S$	Methoxylbenzylsulfhydrylzimtsäure.
$C_{17}H_{16}O_7N_2$	6-Nitrohemipin-2-anilsäuremethylester.
$C_{17}H_{16}O_7N_2$	6-Nitrohemipin-1-anilsäuremethylester.
$C_{17}H_{17}O_2N$	Methyläther des 1-Methyl-3-Benzoyldioxindols.



**C<sub>18</sub>-Gruppe.**

$C_{18}H_{20}N_2$	Azin des Äthylphenylketons.
$C_{18}H_{30}O_3$	Äthyläther des Pentaäthylphloroglucins.
$C_{18}H_{36}O_2$	Äthylester der Palmitinsäure.
$C_{18}H_{12}O_6N_4$	Dinitro- $\alpha$ -naphthylphenyloxamid.
$C_{18}H_{17}ON_3$	Semicarbazon des Dibenzalacetons.
$C_{18}H_{29}O_2N$	Phenylurethan des Tetraäthylisopropylalkohols.

**C<sub>19</sub>-Gruppe.**

$C_{19}H_{12}O_2$	3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon.
$C_{19}H_{14}O_2$	Lakton der 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäure.
$C_{19}H_{14}O_3$	2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure.
$C_{19}H_{14}O_3$	4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure.
$C_{19}H_{16}O_2$	4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2-carbonsäure.
$C_{19}H_7O_2Br_5$	Pentabrom-3-methyl-1, 2-dibenzanthrachinon.
$C_{19}H_{11}ON$	3-Methyl-2, 9(N)-indoloanthron.
$C_{19}H_{11}O_2Br$	3-Bromomethyl-1, 2-benzanthrachinon.
$C_{19}H_{11}O_4N$	3-Methyl- Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon.
$C_{19}H_{13}ON$	3-Methyl-O, N-dihydro-2, 9(N)-indoloanthron.
$C_{19}H_{22}ON_2$	Cinchonidin.
$C_{19}H_{22}ON_2$	<i>i</i> -Cinchonidin.
$C_{19}H_{10}O_4NBr$	3-Bromomethyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon.

**C<sub>20</sub>-Gruppe.**

$C_{20}H_{16}O_2N_4$	<i>p</i> -Phenylazooxanilid.
$C_{20}H_{18}O_6S_2$	Disulfid aus der <i>p</i> -Methoxylsulfhydrylzimtsäure.
$C_{20}H_{24}O_2N_2$	<i>i</i> -Chinidin.
$C_{20}H_{24}O_2N_2$	Chinidin.
$C_{20}H_{33}O_3N$	Phenylurethan des Pentaäthylisopropylalkohols.

**C<sub>21</sub>-Gruppe.**

$C_{21}H_{15}O_3N$	Methylcarbazolmonophthaloylsäure.
--------------------	-----------------------------------

**C<sub>22</sub>-Gruppe.**

$C_{22}H_{10}O_6$	Diphthaloylbenzol.
$C_{22}H_{14}O_6$	1, 4-Dibenzoyl-2, 5-benzoldicarbonsäure.
$C_{22}H_{14}O_6$	1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure.
$C_{22}H_{12}O_2N_4$	2, 3-( $\alpha$ , $\beta$ )-Indazino-1-oder-4-aminoanthrachinon ( $\alpha$ , $\beta$ -Indo-1-oder-4-amino-2, 3-anthrachinonazin).
$C_{22}H_{17}O_3N$	Methylcarbazolmonophthaloylsäuremethylester.

**C<sub>24</sub>-Gruppe.**

- $C_{24}H_{18}O_2N_3$  2, 3-(1', 2')-Naphtazino-1-oder-4-aminoanthrachinon (1', 2'-Napht-1-oder-4-amino-2, 3-anthrachinonazin).  
 $C_{24}H_{18}O_2N_2S_4$  Di- $\nu$ -Äthylrhodanin- $\beta$ -Phenanthren.

**C<sub>26</sub>-Gruppe.**

- $C_{26}H_{40}O + H_2O$  Ergosterinartiger Körper  $C_{26}H_{40}O + H_2O$ .

**C<sub>28</sub>-Gruppe.**

- $C_{28}H_{14}O_6$  2, 2'-Dioxy-1, 1'-Dianthrachinonyl.  
 $C_{28}H_{42}O_2$  Acetylprodukt  $C_{28}H_{42}O_2$ .  
 $C_{28}H_{14}O_5N_2$  2, 2'-Azoxyanthrachinon.  
 $C_{28}H_{15}O_2N_3$  2, 3-(9', 10')-Phenanthrazino-1-aminoanthrachinon (9', 10'-Phenanthro-1-amino-2, 3-anthrachinonazin).  
 $C_{28}H_{17}O_2N_3$  Pz-Diphenyl-2, 3-pyrazino-1-aminoanthrachinon (Pz-Diphenyl-1-amino-2, 3-anthrachinoxalinchinon).

**C<sub>29</sub>-Gruppe.**

- $C_{29}H_{15}O_4N$  Diphthaloylmethylcarbazol.  
 $C_{29}H_{19}O_6N$  Methylcarbazoldiphthaloylsäure.

**C<sub>30</sub>-Gruppe.**

- $C_{30}H_{18}O_6$  2, 2'-Dimethoxy-3, 3'-Dianthrachinonyl.  
 $C_{30}H_{18}O_6$  2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-Dianthrachinonyl.  
 $C_{30}H_{24}O_{18}$  Acetylderivat des Octooxyanthrachinons.  
 $C_{30}H_{24}O_6N_6$  Körper  $C_{30}H_{24}O_6N_6$ .

**C<sub>31</sub>-Gruppe.**

- $C_{31}H_{23}O_6N$  Methylcarbazoldiphthaloylsäuredimethylester.

**C<sub>32</sub>-Gruppe.**

- $C_{32}H_{18}O_2$  Bz, Bz'-Dimethylpyranthron.  
 $C_{32}H_{22}O_4$  2-2'-Diäthyl-1-1'-dianthrachinonyl.  
 $C_{32}H_{18}O_2N_2S_4$  Di- $\nu$ -Phenylrhodanin- $\beta$ -Phenanthren.

**C<sub>34</sub>-Gruppe.**

- $C_{34}H_{22}O_2$  Bz, Bz'-Diäthylpyranthron.  
 $C_{34}H_{26}O_4$  2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl.  
 $C_{34}H_{26}O_4$  2, 2'-Di-*i*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl.



**C<sub>36</sub>-Gruppe.****C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>** 2,6-Di-[ $\alpha$ -naphthoyl]-anthrachinon.**C<sub>38</sub>-Gruppe.****C<sub>38</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>** 1,2,1',2'-Dibenzanthraflavon.**C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** Polymerisationsprodukt **C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.****C<sub>44</sub>-Gruppe.****C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>** 2,6-Dimethyl-1,5-dianthrachinonylaminoanthrachinon.**C<sub>56</sub>-Gruppe.****C<sub>56</sub>H<sub>46</sub>O<sub>11</sub>N<sub>8</sub>** Körper **C<sub>56</sub>H<sub>46</sub>O<sub>11</sub>N<sub>8</sub>.****C<sub>62</sub>-Gruppe.****C<sub>62</sub>H<sub>52</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>** Acetylderivat **C<sub>62</sub>H<sub>52</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>(?).**



GENERAL LIBRARY,  
UNIV. OF MICH.,  
FEB 8 1912

# MONATSHEFTE

FÜR

# CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN  
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXII. BAND. X. HEFT.

DEZEMBER 1911.

(AUSGEGEBEN AM 22. DEZEMBER 1911.)

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:  
(MIT 4 TEXTFIGUREN.)

Scholl R. und Seer Chr. Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoff aus monomolekularem Keton und den aufbaukondensierten Systemen durch Aluminumsulfid.  
Jovitschikoff M. Z. Die Nitrate des Lithiums (III. Textfigur.).  
Mossler G. Über Methylsilberverbindungen mit Zinn (I. Textfigur.).  
Seer Chr. Über eine Verbindung eines alkylierten Aluminiums aus alkylierten Benzoylchlorid und Aluminumsulfid (II. Textfigur.).  
Bauer F. W. und Mikulicz R. Über einige neue Zinnverbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium (II. Textfigur.).  
Georgievsky G. V. Studien über Adsorption in Lösungen II. Mitteilung. Experimenten zwischen zwei verschiedenen Eigenschaften.

WIEN, 1911.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER.

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## INHALT.

	Seite
<b>Scholl R. und Eberle F.,</b> Einige Betrachtungen über den Verlauf der Ihdanthrenschmelze des 2-Amino-anthrachinons und Versuche über 2-Hydroxylamino- und 2,2'-Azoxy-anthrachinon . . . . .	1035
— <b>Eberle F. und Tritsch W.,</b> Über einige Azine und Chinondiazide der Anthrachinonreihe . . . . .	1043
<b>Zellner J.,</b> Zur Chemie der höheren Pilze. VII. Mitteilung: <i>Hypholoma fasciculare</i> Huds. . . . .	1057
— Zur Chemie der höheren Pilze. VIII. Mitteilung: Über den Weizenbrand ( <i>Tilletia levis</i> Kühn und <i>tritici</i> Winter). . . . .	1065
<b>Georgievics G., v.,</b> Studien über Adsorption in Lösungen. II: Abhandlung: Die dualistische Natur der Adsorptionserscheinungen. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	1075
<b>Haager J.,</b> Verhalten von Nitrosomonoarylharnstoffen gegen primäre Amine und Phenole . . . . .	1089
<b>Ehrenreich F.,</b> Über die Produkte der Kondensation von Methylcarbazol und Phtalsäureanhydrid . . . . .	1103
<b>Donau J.,</b> Weitere Versuche über die qualitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	1115

### Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Scholl R. und Seer Chr.,** Über die katalytische Abspaltung von Wasserstoff aus aromatischen Kernen und den Aufbau kondensierter Systeme durch Aluminiumchlorid.
- Jovitschitsch M. Z.,** Die Nitrate des Chroms. (Mit 3 Textfiguren.)
- Mossler G.,** Über Methylierungsversuche mit Brucin.
- Seer Chr.,** Über eine Bildungsweise alkylierter Anthrachinone aus alkylierten Benzoylchloriden und Aluminiumchlorid. (II. Mitteilung.)
- Dafert F. W. und Miklauz R.,** Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium. (II. Mitteilung.)
- Georgievics G., v.,** Studien über Adsorption in Lösungen. III. Mitteilung: Beziehungen zwischen Adsorbierbarkeit und anderen Eigenschaften.
- Skrabal A.,** Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. VI. Die Temperaturkoeffizienten der Jodlaugenreaktionen.
- Wegscheider R., Faltis F., Black S. und Huppert O.,** Über Methylaminoterephtalsäuren und andere Terephtalsäureabkömmlinge. (Mit 2 Textfiguren.)



### **Zur Beachtung für Abnehmer im Auslande.**

Der größte Teil der in den österreichischen Laboratorien ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen wird in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften publiziert.

Der Umfang sowie die Zusammenstellung dieser Berichte verhindern ein rasches Erscheinen derselben und erschweren zugleich ihre Verbreitung. Die daraus erwachsenden Übelstände machen sich besonders auf dem Gebiete der Chemie, auf welchem sich gegenwärtig eine außerordentlich hastige Produktion entwickelt, fühlbar. Denselben zu begegnen, liegt ebenso im Interesse der Autoren als in jenem aller übrigen Fachgenossen, welche in ihren Arbeiten häufig dadurch behindert werden, daß die Resultate anderwärts gemachter Untersuchungen schon angezeigt, im Detail aber noch nicht veröffentlicht worden sind.

Die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften hat deshalb beschlossen, die in ihre Sitzungsberichte aufgenommenen Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Fächer noch in besonderen Hefen unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herauszugeben.

Dadurch gelangen diese Abhandlungen nicht nur sehr schnell zur Publikation, sondern werden auch den Fachmännern leichter zugänglich gemacht.

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang, dessen Umfang ungefähr 50 bis 60 Druckbogen beträgt, ist 14 M, mit Postversendung nach Deutschland 16 M, nach den Weltpostvereinsstaaten 17 M.

Jeden Monat, mit Ausnahme von September und Oktober, erscheint ein Heft, im ganzen also 10 Hefte, welche einen Jahrgang oder Band bilden.

**Alfred Hölder,**

k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler,  
Buchhändler der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften,

Wien, I., Rothenurmstraße 13.



**Wegscheider R. und Faltis F.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXIV. Abhandlung: Über die Veresterung der Amino- und Acetaminoterephtalsäure.

— und **Black S.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXV. Abhandlung: Über die Veresterung der Dimethylaminoterephtalsäure.

— und **Huppert O.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXVI. Abhandlung: Über die Veresterung der Methylaminoterephtalsäure. (Mit 2 Textfiguren.)

**Späth E.**, Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrate.

**Sirk H.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. X. Zur Frage nach der Existenz eines aktiven Elementes zwischen Uran und Uran X.

**Lind S. C.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XI. Ozonisierung des Sauerstoffes durch  $\alpha$ -Strahlen. (Mit 1 Tafel.)

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften«, dessen Umfang ungefähr 50 Bogen beträgt, ist 14 K — 14 M. Jeden Monat, mit Ausnahme der Ferialmonate, erscheint ein Heft.

Man pränumeriert bei dem akademischen Buchhändler **Alfred Hölder** in Wien (siehe Rückseite) und bei allen andern Buchhandlungen.

Die Bände I bis inkl. VI, 1880 bis 1885, sind vollständig vergriffen. Die Buchhandlungsfirma **Mayer und Müller** in Berlin W., Markgrafenstraße 51, hat es jedoch unternommen, diese sechs Bände (I bis VI) auf anastatischem Wege zu vervielfältigen.

Die Serie der Bände I bis inkl. X ist von der genannten Firma direkt zum Preise von 200 M zu beziehen.

Zu den Bänden I bis X (Jahrgänge 1880 bis 1889) und XI bis XXII (Jahrgänge 1890 bis 1899) ist je ein Generalregister im akademischen Buchhandel zum Preise von 3 K 60 h — 3 M 60 pf, beziehungsweise 7 K — 7 M zu beziehen.

